

**Über das Verhalten von Grignard-Verbindungen
gegenüber Hydriden und Doppelhydriden
des Bors und Aluminiums**

Paul Strebel

Über das Verhalten von Grignard-Verbindungen
gegenüber Hydriden und Doppelhydriden des Bors und Aluminiums

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Paul Strebel

aus

München

Oktober 1958



Über die Verhältnisse von Gips und Verwitterung
in der Natur und in der Technik

Technische Dissertation

von

Lehrstuhl für Bauwesen

der

Technischen Hochschule München

von

Lehrstuhl für Bauwesen

München

vorgelegt

von

Karl Grottel

an

der

Technischen Hochschule München

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. E. Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 26. NOV. 1959

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1956 bis Juli 1958 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. E. Wiberg durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr.-Ing. E. Wiberg,

bitte ich für mannigfache Anregungen, sowie für die gewährte materielle Unterstützung meinen ehrerbietigen Dank aussprechen zu dürfen.

Inhaltsübersicht

	Seite
<u>A. Aufgabenstellung</u>	1
<u>B. Beschreibung der Ergebnisse</u>	3
<u>I. Verhalten von Grignard-Verbindungen RMgX gegenüber</u>	
Borwasserstoff (BH_3) ₂	3
1) Allgemeines	3
2) Darstellung der Grignard-Grundkörper HMgX	3
a) Die Verbindung HMgCl	3
b) Die Verbindung HMgBr	6
c) Die Verbindung HMgJ	7
3) Physikalische Eigenschaften der Grignard-Grundkörper HMgX	7
a) Löslichkeiten	7
b) Thermisches Verhalten	7
4) Reduktionswirkung der Grignard-Grundkörper HMgX	8
a) Allgemeines	8
b) Reduktionsversuche mit HMgCl	9
α) Aldehyde	9
β) Ketone	10
γ) Carbonsäuren	10
δ) Nitrile	14
c) Reduktionsversuche mit HMgBr	15
α) Aldehyde	15
β) Ketone	16
γ) Carbonsäuren	16
δ) Nitrile	18
d) Reduktionsversuche mit HMgJ	19
α) Aldehyde	19
β) Ketone	19
γ) Carbonsäuren	20
δ) Nitrile	22
e) Vergleichende Zusammenfassung der Reduktionswirkung	23
5) Versuche zur Direktsynthese der Grignard-Grundkörper HMgX aus Magnesium und Halogenwasserstoff	23
<u>II. Verhalten von Grignard-Verbindungen RMgX gegenüber</u>	
Aluminiumwasserstoff (AlH_3) _x	25
1) Allgemeines	25
2) Anlagerungsverbindungen der Zusammensetzung $\text{RMgX} \cdot \text{AlH}_3$	25

a) Umsetzung von C_2H_5MgCl mit AlH_3 im Molverhältnis $C_2H_5MgCl : AlH_3 = 3 : 1$	25
b) Umsetzung von C_2H_5MgBr mit AlH_3 im Molverhältnis $C_2H_5MgBr : AlH_3 = 3 : 1$	26
c) Umsetzung von C_2H_5MgJ mit AlH_3 im Molverhältnis $C_2H_5MgJ : AlH_3 = 3 : 1$	26
d) Umsetzung von C_2H_5MgCl mit AlH_3 im Molverhältnis $C_2H_5MgCl : AlH_3 = 1 : 1$	27
e) Umsetzung von C_2H_5MgBr mit AlH_3 im Molverhältnis $C_2H_5MgBr : AlH_3 = 1 : 1$	28
f) Umsetzung von C_2H_5MgJ mit AlH_3 im Molverhältnis $C_2H_5MgJ : AlH_3 = 1 : 1$	28
3) Anlagerungsverbindungen der Zusammensetzung $RMgX \cdot 2 AlH_3$	29
a) Umsetzung von C_2H_5MgCl mit AlH_3 im Molverhältnis $C_2H_5MgCl : AlH_3 = 1 : 3$	29
b) Umsetzung von C_2H_5MgBr mit AlH_3 im Molverhältnis $C_2H_5MgBr : AlH_3 = 1 : 3$	29
c) Umsetzung von C_2H_5MgJ mit AlH_3 im Molverhältnis $C_2H_5MgJ : AlH_3 = 1 : 3$	30

III. Verhalten von Grignard-Verbindungen $RMgX$ gegenüber

<u>Lithiumboranat $LiBH_4$</u>	30
1) Allgemeines	30
2) Die Verbindung $C_2H_5MgBH_4$	31
a) Umsetzung von C_2H_5MgCl mit $LiBH_4$	31
b) Umsetzung von C_2H_5MgBr mit $LiBH_4$	32
c) Umsetzung von C_2H_5MgJ mit $LiBH_4$	33

IV. Verhalten von Grignard-Verbindungen $RMgX$ gegenüber

<u>Lithiumalanat $LiAlH_4$</u>	33
1) Allgemeines	33
2) Die Verbindung $C_2H_5MgBH_4$	34

V. Zusammenfassung und Deutung der Ergebnisse von I. -IV.

C. Beschreibung der Versuche

I. Darstellung der Ausgangsstoffe

1) Allgemeines	39
2) Darstellung von C_2H_5MgCl	39
3) Darstellung von C_2H_5MgBr und C_2H_5MgJ	39
4) Darstellung von $LiBH_4$	40

5) Darstellung von $(\text{BH}_3)_2$	40
6) Darstellung von LiBH_4	41
7) Darstellung von $(\text{AlH}_3)_x$	41
8) Analyse der Grignard-Grundkörper HMgX	41
<u>II. Darstellung der Grignard-Grundkörper HMgX</u>	42
1) Die Verbindung $\text{HMgCl} \cdot 2 \text{ THF}$	42
<u>Versuch 1:</u> Einwirkung von BH_3 auf $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ -Lösung . . .	42
2) Die Verbindung $\text{HMgCl} \cdot 2 \text{ Äther}$	43
<u>Versuch 2:</u> Kürzere Einwirkung von BH_3 auf konzentrierte $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ -Lösung	43
<u>Versuch 3:</u> Längere Einwirkung von BH_3 auf verdünnte $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ -Lösung	43
<u>Versuch 4:</u> Einwirkung von BH_3 auf konzentrierte $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ -Lösung im Molverhältnis 1 : 1 . . .	44
<u>Versuch 5:</u> Kürzere Einwirkung von BH_3 auf verdünnte $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ -Lösung	44
3) Die Verbindung $\text{HMgBr} \cdot 2 \text{ Äther}$	44
<u>Versuch 6:</u> Einwirkung von BH_3 auf $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ -Lösung . . .	44
4) Die Verbindung $\text{HMgI} \cdot 2 \text{ Äther}$	45
<u>Versuch 7:</u> Einwirkung von BH_3 auf $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgI}$ -Lösung . . .	45
5) Physikalische Eigenschaften der Grignard-Grundkörper HMgX .	45
a) Löslichkeiten der Grignard-Grundkörper	45
<u>Versuch 8:</u> Löslichkeiten von $\text{HMgCl} \cdot 2 \text{ Äther}$, $\text{HMgBr} \cdot 2 \text{ Äther}$ $\text{HMgI} \cdot 2 \text{ Äther}$, $\text{HMgCl} \cdot 2 \text{ THF}$	45
b) Thermisches Verhalten der Grignard-Grundkörper	46
<u>Versuch 9:</u> Thermisches Verhalten von $\text{HMgCl} \cdot 2 \text{ Äther}$. . .	46
<u>Versuch 10:</u> Thermisches Verhalten von $\text{HMgBr} \cdot 2 \text{ Äther}$. . .	46
<u>Versuch 11:</u> Thermisches Verhalten von $\text{HMgI} \cdot 2 \text{ Äther}$. . .	47
6) Reduktionswirkung der Grignard-Grundkörper	47
a) Reduktionsversuche mit HMgCl	47
<u>Versuch 12:</u> Reduktion von n-Butyraldehyd mit HMgCl . . .	47
<u>Versuch 13:</u> Reduktion von Benzaldehyd mit HMgCl	48
<u>Versuch 14:</u> Reduktion von Methyläthylketon mit HMgCl . .	48
<u>Versuch 15:</u> Reduktion von Benzoesäureäthylester mit HMgCl . .	48
<u>Versuch 16:</u> Reduktion von Buttersäureäthylester mit HMgCl .	48
<u>Versuch 17:</u> Reduktion von Benzoesäureanhydrid mit HMgCl .	49
<u>Versuch 18:</u> Umsetzung von Natriumbenzoat mit HMgCl . .	50
<u>Versuch 19:</u> Reduktion von Benzoylchlorid mit HMgCl . . .	50
<u>Versuch 20:</u> Reduktion von Buttersäurechlorid mit HMgCl . .	50
<u>Versuch 21:</u> Reduktion von Benzonitril mit HMgCl	50

b) Reduktionsversuche mit HMgBr	51
<u>Versuch 22:</u> Reduktion von n-Butyraldehyd mit HMgBr	51
<u>Versuch 23:</u> Reduktion von Benzaldehyd mit HMgBr	51
<u>Versuch 24:</u> Reduktion von Methyläthylketon mit HMgBr	52
<u>Versuch 25:</u> Umsetzung von Benzoesäureäthylester mit HMgBr	52
<u>Versuch 26:</u> Umsetzung von Buttersäureäthylester mit HMgBr	52
<u>Versuch 27:</u> Umsetzung von Benzoesäureanhydrid mit HMgBr	53
<u>Versuch 28:</u> Reduktion von Natriumbenzoat mit HMgBr	53
<u>Versuch 29:</u> Reduktion von Benzoylchlorid mit HMgBr	53
<u>Versuch 30:</u> Reduktion von Buttersäurechlorid mit HMgBr	54
<u>Versuch 31:</u> Reduktion von Benzonitril mit HMgBr	54
c) Reduktionsversuche mit HMgJ	54
<u>Versuch 32:</u> Reduktion von n-Butyraldehyd mit HMgJ	54
<u>Versuch 33:</u> Reduktion von Benzaldehyd mit HMgJ	55
<u>Versuch 34:</u> Reduktion von Methyläthylketon mit HMgJ	55
<u>Versuch 35:</u> Reduktion von Benzoesäureäthylester mit HMgJ	55
<u>Versuch 36:</u> Reduktion von Buttersäureäthylester mit HMgJ	55
<u>Versuch 37:</u> Reduktion von Benzoesäureanhydrid mit HMgJ	55
<u>Versuch 38:</u> Umsetzung von Natriumbenzoat mit HMgJ	55
<u>Versuch 39:</u> Reduktion von Benzoylchlorid mit HMgJ	56
<u>Versuch 40:</u> Reduktion von Buttersäurechlorid mit HMgJ	56
<u>Versuch 41:</u> Reduktion von Benzonitril mit HMgJ	56

III. Verhalten von Grignard-Verbindungen RMgX gegenüber

<u>Aluminiumwasserstoff (AlH_3)_x</u>	56
1. Anlagerungsverbindungen der Zusammensetzung $\text{RMgX} \cdot \text{AlH}_3$	56
<u>Versuch 42:</u> Umsetzung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ mit AlH_3 im Molverhältnis $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl} : \text{AlH}_3 = 3 : 1$	56
<u>Versuch 43:</u> Umsetzung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ mit AlH_3 im Molverhältnis $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr} : \text{AlH}_3 = 3 : 1$	58
<u>Versuch 44:</u> Umsetzung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$ mit AlH_3 im Molverhältnis $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ} : \text{AlH}_3 = 3 : 1$	58
<u>Versuch 45:</u> Umsetzung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ mit AlH_3 im Molverhältnis $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl} : \text{AlH}_3 = 1 : 1$	59
<u>Versuch 46:</u> Umsetzung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ mit AlH_3 im Molverhältnis $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr} : \text{AlH}_3 = 1 : 1$	59
<u>Versuch 47:</u> Umsetzung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$ mit AlH_3 im Molverhältnis $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ} : \text{AlH}_3 = 1 : 1$	60

2. Anlagerungsverbindungen der Zusammensetzung $\text{RMgX} \cdot 2 \text{AlH}_3$	61
<u>Versuch 48:</u> Umsetzung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ mit AlH_3 im Molverhältnis $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl} : \text{AlH}_3 = 1 : 3$. . .	61
<u>Versuch 49:</u> Umsetzung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ mit AlH_3 im Molverhältnis $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr} : \text{AlH}_3 = 1 : 3$. . .	61
<u>Versuch 50:</u> Umsetzung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgI}$ mit AlH_3 im Molverhältnis $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgI} : \text{AlH}_3 = 1 : 3$. . .	62

IV. Verhalten von Grignard-Verbindungen RMgX gegenüber

Lithiumboranat LiBH_4	63
1) Analytische Bestimmung	63
2) Die Verbindung $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBH}_4$	63
<u>Versuch 51:</u> Umsetzung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ mit LiBH_4	63
<u>Versuch 52:</u> Umsetzung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ mit LiBH_4	64
<u>Versuch 53:</u> Umsetzung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgI}$ mit LiBH_4	65

V. Verhalten von Grignard-Verbindungen RMgX gegenüber

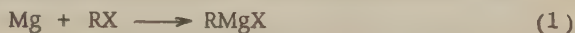
Lithiumalanat LiAlH_4	66
1) Analytische Bestimmung	66
2) Die Verbindung $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgAlH}_4$	66
<u>Versuch 54:</u> Umsetzung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ mit LiAlH_4	66

<u>D. Zusammenfassung</u>	68
-------------------------------------	----

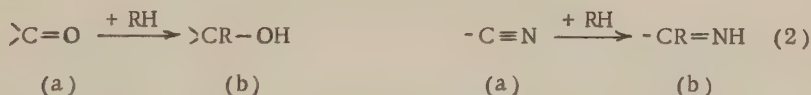
Literaturverzeichnis	69
--------------------------------	----

A. Aufgabenstellung

Im Jahre 1900 berichtete Victor GRIGNARD¹⁾ erstmals über die Darstellung von Alkyl- und Aryl-magnesium-halogeniden RMgX aus metallischem Magnesium und Kohlenwasserstoffhalogeniden in Äther:



Die damit in die organische Chemie eingeführten magnesiumorganischen Verbindungen („Grignard-Verbindungen“) haben in der Folgezeit grosse Bedeutung als präparatives Hilfsmittel erlangt, da sie einerseits bei der direkten Hydrolyse in Kohlenwasserstoffe übergehen ($\text{RMgX} + \text{HOH} \longrightarrow \text{HOMgX} + \text{RH}$), andererseits bei der Hydrolyse ihrer Anlagerungsprodukte an polare Mehrfachbindungen Körper ergeben, die sich von den ungesättigten Additionspartnern durch Anlagerung dieser Kohlenwasserstoffe RH an die Mehrfachbindungen ableiten, z. B.:



Die so aus den ungesättigten Ausgangsstoffen (2a) entstehenden Reduktionsprodukte (2b) unterscheiden sich von ersteren in ihrer Carburierungsstufe um die mit dem Kohlenwasserstoffrest R eingeführte Zahl von Wasserstoffatomen. Mit Hilfe der Grundkörper HMgX der Grignard-Verbindungen (R = H) könnte man somit ungesättigte, polare, organische Verbindungen in Hydrierungsprodukte mit gleicher Kohlenstoffzahl überführen. Diese Grignard-Grundkörper waren aber bis jetzt nur andeutungsweise bekannt. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit ihrer Gewinnung und Charakterisierung.

P. JOLIBOIS²⁾ hat, wie E. WIBERG u. R. BAUER³⁾ bestätigen konnten, als Erster den Grignard-Grundkörper HMgJ (im Gemisch mit MgH_2 und MgJ_2) in Händen gehabt, als er Äthylmagnesium-jodid bei 175°C gemäss $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HMgJ}$ pyrolysierte. In analoger Weise führt nach E. WIBERG u. R. BAUER³⁾ die erstmals von D. B. CLAPP u. R. B. WOODWARD⁴⁾ durchgeführte Pyrolyse von Äthyl-magnesium-bromid bei 220°C zur Bildung des Grignard-Grundkörpers HMgBr (im Gemisch mit MgH_2 und MgBr_2): $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HMgBr}$. Ebenso kann die Pyrolyse von n-Butyl-magnesium-bromid³⁾ und von anderen Grignard-Verbindungen⁵⁾ zur Darstellung von HMgBr herangezogen werden.

Eine Reindarstellung der Grignard-Grundkörper auf einem der obengenannten Wege war bisher nicht möglich. Die vorliegende Arbeit befasst sich nun mit der erstmaligen Reindarstellung der Verbindungen HMgX durch Hydrierung von Grignard-

Verbindungen mit Diboran. Die Umsetzungen dieser Grignard-Grundkörper HMgX mit ungesättigten, polaren, organischen Verbindungen verlaufen, wie sich weiterhin ergab, in weitgehender Analogie zur Umsetzung der bekannten Grignard-Verbindungen RMgX .

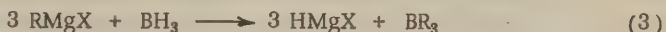
In anschliessenden Versuchen wurde die Reaktion von Lithiumboranat, Lithiumalanat und Aluminiumwasserstoff mit Grignard-Verbindungen untersucht, um festzustellen, ob sich diese Hydrierungsmittel in ihrer Wirkung auf die Verbindungen RMgX vom Diboran unterscheiden oder nicht.

B. Beschreibung der Ergebnisse

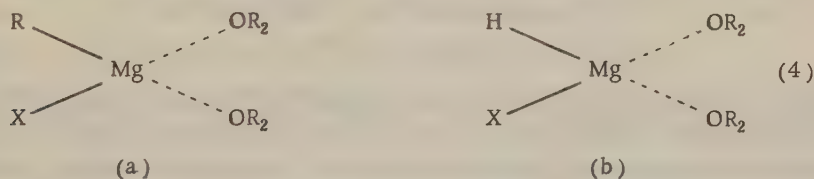
I. Verhalten von Grignard-Verbindungen RMgX gegenüber Borwasserstoff (BH₃)₂

1. Allgemeines

Setzt man Grignard-Verbindungen RMgX mit Diboran (BH₃)₂ um, so werden die Kohlenwasserstoffreste R gegen die Wasserstoffatome H der Borverbindung ausgetauscht⁶⁾ :



Die Ausarbeitung der Reaktion führte zur erstmaligen Reindarstellung der gesuchten Grignard-Grundkörper HMgX (X = Cl, Br und J). Die Verbindungen fallen bei der Isolierung aus der ätherischen (diäthylätherischen oder tetrahydrofuranischen) Lösung analog den Grignard-Verbindungen (4a) in Form von Diätheraten an (4b):



Wie weitere Untersuchungen zeigten, findet sich bei den Grignard-Grundkörpern HMgX allgemein eine weitgehende Analogie in den physikalischen und chemischen Eigenschaften zu den bisher bekannten Grignard-Verbindungen RMgX. Besonders hervorzuheben sind hier die Löslichkeiten, das thermische Verhalten und die chemischen Eigenschaften.

2. Darstellung der Grignard-Grundkörper HMgX

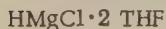
Allgemein sind die Grignard-Grundkörper darstellbar durch Einleiten von Diboran (BH₃)₂ in gekühlte Lösungen von Grignard-Verbindungen RMgX.

a) Die Verbindung HMgCl

So beobachtet man bei längerem Einleiten von Diboran in eine 4 m, auf -25°C gekühlte tetrahydrofuranische Lösung von Äthyl-magnesium-chlorid die Ausscheidung eines farblosen, feinkristallinen Niederschlags, dessen Menge sich beim Versetzen der tetrahydrofuranischen Lösungen mit 10 Vol% abs. Petroläthers noch weiter vermehrt (Versuch 1).

Aus verdünnterer Lösung kann das Reaktionsprodukt auch in Form schöner Kristallnadeln erhalten werden.

Aus der Analyse der unter Luftabschluss filtrierten und im Hochvakuum getrockneten Substanz geht hervor, dass es sich bei den Kristallen um das Di-tetrahydrofuranat eines nach (3) gebildeten Grignard-Grundkörpers HMgCl handelt:



Ber. : H 0.49% Mg 11.86% Cl 17.30% THF 70.35%
 Gef. : H 0.51% Mg 11.70% Cl 17.31% THF 70.48%
 (als Differenz)

$$\text{H} : \text{Mg} : \text{Cl} : \text{THF} = 1.06 : 1.00 : 1.01 : 2.02.$$

Beim Wiederauflösen der Substanz in Tetrahydrofuran und Wiederausfällen mit Petroläther verändern sich die Analysenwerte nicht (gef. : 0.51% H, 11.79% Mg, 17.19% Cl, 70.51% THF, entsprechend einem Molverhältnis

$$\text{H} : \text{Mg} : \text{Cl} : \text{THF} = 1.08 : 1.00 : 1.00 : 2.02).$$

Hieraus geht hervor, dass in der Substanz wirklich die Verbindung HMgCl und nicht etwa ein äquimolekulares Gemisch von MgH_2 und MgCl_2 vorliegt, dessen Zusammensetzung sich wegen der verschiedenen Löslichkeiten von MgH_2 und MgCl_2 bei der Umfällung verschieben müsste.

Der analogen Darstellung von HMgCl in Diäthyläther stellen sich insofern Schwierigkeiten entgegen, als das HMgCl -Diäthylätherat als äusserst feinkristalliner, voluminöser Niederschlag aus der ätherischen Lösung ausfällt, der sich nur schwer weiterverarbeiten lässt. Die Reaktionsbedingungen wurden deshalb bis zur Auffindung der günstigsten Darstellungsmethode einige Male abgeändert.

Zunächst wurde, analog zur Darstellung von HMgCl in THF, in eine 3.5 m ätherische Äthyl-magnesium-chlorid-Lösung in raschem Strom Diboran eingeleitet. Nach halbstündiger Einleitungsdauer kristallisierte die Lösung zum grössten Teil aus, so dass ein weiteres Einleiten unmöglich wurde. Beim Versuch, die weissliche Masse im Filtriergerät G_3 mit absolutem Äther auszuwaschen, trat bald eine Verstopfung der Fritte ein. Da der Niederschlag sich auch beim Kochen mit absolutem Äther nicht vergrößerte, wurde das ätherfeuchte, unreine Produkt in einen Schliffkolben überführt und im Ölpumpenvakuum getrocknet (Versuch 2).

Gef. : H 0.34% Mg 11.08% Cl 17.61% B 0.50%

$$\text{H} : \text{Mg} : \text{Cl} : \text{B} = 0.75 : 1.00 : 1.09 : 0.10$$

Die ausgefallene Verbindung HMgCl war demnach durch eingeschlossene Grignard-Verbindung RMgCl (Wasserstoffdefizit) und geringe Mengen Borwasserstoff BH_3 (Borgehalt) verunreinigt.

Um ein reineres Produkt zu erhalten, wurde in eine verdünntere (1.2 m) ätherische Äthyl-magnesium-chlorid-Lösung 4 Stunden lang Diboran eingeleitet. Während des Einleitens schied sich - beginnend nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde - ein ausserst feinkristalliner Niederschlag ab. Da ein Filtrieren nicht möglich war, wurde der Niederschlag abzentrifugiert, mit Äther gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet (Versuch 3).

Gef. : H 1.32% Mg 10.68% Cl 16.24% B 2.80%

H : Mg : Cl : B = 2.98 : 1.00 : 1.04 : 0.59

Das entstandene HMgCl hatte also, infolge des langen Einleitens, bereits einen beträchtlichen Teil BH_3 (wohl unter Bildung von $\text{HMgCl} \cdot \text{BH}_3 = \text{BH}_4\text{MgCl}$) angelagert. Summarisch könnte man auf Grund der Analyse folgende Formel aufstellen:

$5 \text{ HMgCl} \cdot 3 \text{ BH}_3 \cdot 10 \text{ O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (MG_{ber.} 1086.6)

Ber. : H 1.30% Mg 11.19% Cl 16.31% B 2.99%

Gef. : H 1.32% Mg 10.68% Cl 16.24% B 2.80%.

Eine Anlagerung von überschüssigem Diboran an gebildetes HMgCl-Diätherat lässt sich vermeiden, wenn man mit äquivalenten Mengenverhältnissen arbeitet:

Tropft man eine äquivalente Menge ätherischer Diboran-Lösung bei Zimmertemperatur zu einer 2.93 m ätherischen $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ -Lösung (Molverhältnis $\text{RMgX} : \text{BH}_3 = 1 : 1$), so bildet sich sofort ein feiner, weisser, kristalliner Niederschlag. Nach Stehen über Nacht wurde der Niederschlag grobkristallin. Die Kristalle wurden abfiltriert und im Ölpumpenvakuum auf dem Wasserbad getrocknet. Hierbei zerfielen die farblosen Kristalle zu einem undurchsichtigen, weissen Pulver. Das so getrocknete Reaktionsprodukt war - offenbar wegen seiner feinen Verteilung - ausserordentlich luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Infolge seiner grossen Zersetzlichkeit konnte eine Analyse des trockenen Produkts nicht vorgenommen werden. Daher wurde nur das Atomverhältnis aus dem stabileren, ätherfeuchten Produkt bestimmt:

Gef. : Mg : H = 1.00 : 0.97

Mg : B = 1.00 : 0.04

Cl : H = 1.00 : 0.96.

Auf diese Weise kann also HMgCl dargestellt werden (Versuch 4).

Wie die Praxis zeigte (Versuch 5), führt das direkte Einleiten von Diboran in eine etwa 1 m ätherische Äthyl-magnesium-chlorid-Lösung zur günstigsten Darstellungsmethode von $\text{HMgCl} \cdot 2 \text{ Äther}$. Der Niederschlag fällt in diesem Falle nicht - wie aus konzentrierterer Lösung - voluminös an; die kurze Einleitungs-dauer vermeidet die Anlagerung von Diboran an bereits gebildetes HMgCl.

In eine 1.05 m ätherische Äthyl-magnesium-chlorid-Lösung wurde 20 Minuten lang unter Kühlung (Kältebad von -25°C) Diboran in raschem Strom eingeleitet. Nach einigen Minuten begannen bereits feine weisse Kristalle auszufallen. Der Niederschlag wurde abzentrifugiert und die überstehende Lösung abdekantiert. Der weisse Niederschlag wurde mit Äther gewaschen und anschliessend im Ölpumpenvakuum unter leichtem Erwärmen mit dem Fön getrocknet.

$\text{HMgCl} \cdot 2 \text{ Äther}$

Ber. : H 0.48% Mg 11.63% Cl 16.96% Äther 70.93%

Gef. : H 0.44% Mg 11.51% Cl 17.23% Äther 70.82%

(als Differenz)

H : Mg : Cl : Äther = 0.92 : 1.00 : 1.03 : 2.02.

Demnach ist hier $\text{HMgCl} \cdot 2 \text{ Äther}$ entstanden.

b) Die Verbindung HMgBr

Zum Unterschied von $\text{HMgCl} \cdot 2 \text{ Äther}$ zeigt die entsprechende Bromverbindung $\text{HMgBr} \cdot 2 \text{ Äther}$ keine Neigung, beim Einleiten von Diboran in konzentrierte ätherische $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ -Lösung als voluminöser Niederschlag auszufallen. Die Verbindung wurde nur in Diäthyläther dargestellt. Tetrahydrofuranische Lösungen von $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ schieden beim Abkühlen ein kristallisiertes $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ -Tetrahydrofuranat aus, was eine Isolierung des bei der Umsetzung mit Diboran gebildeten, ebenfalls ausfallenden HMgBr -Tetrahydrofuranats erschwerte hätte.

Bei einstündigem Einleiten von überschüssigem Diboran in eine auf -25°C gekühlte 4 m ätherische Lösung von Äthyl-magnesium-bromid fällt ein farbloser, feinkristalliner Niederschlag aus, dessen Analyse nach Abfiltrieren unter Luftabschluss, mehrmaligem Auswaschen mit abs. Äther und Trocknen im Hochvakuum die Formel eines nach (3) gebildeten HMgBr -Diätherats ergibt (Versuch 6).

$\text{HMgBr} \cdot 2 \text{ Äther}$

Ber. : H 0.40% Mg 9.59% Br 31.53% Äther 58.48%

Gef. : H 0.40% Mg 9.56% Br 31.89% Äther 58.15%

(als Differenz)

H : Mg : Br : Äther = 1.02 : 1.00 : 1.02 : 1.97.

Dass es sich bei der Substanz nicht um ein äquimolekulares Gemisch von MgH_2 und MgBr_2 handeln kann, geht daraus hervor, dass MgBr_2 zum Unterschied von MgH_2 ätherlöslich ist und dass MgH_2 zum Unterschied von MgBr_2 kein Diätherat bildet. -

c) Die Verbindung HMgJ

In analoger Weise wie HMgBr lässt sich auch HMgJ durch Umsetzung von Diboran (BH_3)₂ mit ätherischer Äthyl-magnesium-jodid-Lösung darstellen, jedoch ist es zweckmässig, wegen der grösseren Löslichkeit von HMgJ etwa mit 6 m Lösungen von Äthyl-magnesium-jodid zu arbeiten. Der bei der Umsetzung ausfallende, feinkristalline Niederschlag entspricht nach dem Abfiltrieren unter Luftabschluss, Auswaschen mit abs. Äther und anschliessendem Trocknen im Hochvakuum dem Diätherat eines nach (3) gebildeten Grignard-Grundkörpers HMgJ (Versuch 7):

HMgJ·2 Äther

Ber. :	H	0.33%	Mg	8.09%	J	42.23%	Äther	49.35%
Gef. :	H	0.35%	Mg	8.00%	J	42.51%	Äther	49.14%
							(als Differenz)	

$$\text{H} : \text{Mg} : \text{J} : \text{Äther} = 1.05 : 1.00 : 1.02 : 2.02.$$

Auch hier kann es sich aus den schon bei der Verbindung HMgBr erwähnten Gründen nur um die Verbindung HMgJ und nicht um ein äquimolekulares Gemisch von MgH_2 und MgJ_2 handeln.

3. Physikalische Eigenschaften der Grignard-Grundkörper HMgX

a) Löslichkeiten

Die Löslichkeit der Grignard-Grundkörper $\text{HMgX} \cdot 2 \text{ Äther}$ nimmt, analog zu den bisher bekannten Grignard-Verbindungen $\text{RMgX} \cdot 2 \text{ Äther}$, vom HMgCl·2 Äther zum HMgJ·2 Äther hin stark zu. Ebenso zeigt HMgCl analog RMgCl in THF eine wesentlich grössere Löslichkeit als in Diäthyläther (Versuch 8).

<u>HMgCl·2 Äther</u>	Löslichkeit: 19.5 mmol/l Äther, 18°C
<u>HMgBr·2 Äther</u>	Löslichkeit: 77.3 mmol/l Äther, 18°C
<u>HMgJ·2 Äther</u>	Löslichkeit: 2.50 mol/l Äther, 18°C
<u>HMgCl·2 THF</u>	Löslichkeit: 1.36 mol/l THF, 18°C

b) Thermisches Verhalten

Die Grignard-Grundkörper $\text{HMgX} \cdot 2 \text{ Äther}$ geben beim Erhitzen auf 230°C (Ölbad) im Ölpumpenvakuum 1 Mol Äther ab, wie die Analyse der Pyrolysenprodukte zeigt:

α) $\text{HMgCl} \cdot 1 \text{ Äther}$ MG 134.909

Ber.	:	H	0.75%	Mg	18.03%	Cl	26.28%	Äther	54.94%
Gef.	:	H	0.75%	Mg	18.24%	Cl	26.60%	Äther	54.51%
(als Differenz)									

$$\text{H} : \text{Mg} : \text{Cl} : \text{\AA} \text{ther} = 0.99 : 1.00 : 1.00 : 0.98.$$

(Versuch 9).

β) $\text{HMgBr} \cdot 1 \text{ Äther}$ MG 179.37

Ber. :	H 0.56%	Mg 13.56%	Br 44.55%	Äther 41.33%
Gef. :	H 0.57%	Mg 13.87%	Br 44.82%	Äther 40.74%
				(als Differenz)

$$\text{H} : \text{Mg} : \text{Br} : \text{\AA} \text{ther} = 0.99 : 1.00 : 0.98 : 0.97.$$

(Versuch 10).

g) HMgJ·1 Äther MG 226.362

Ber. :	H 0.45%	Mg 10.74%	J 56.06%	Äther 32.75%
Gef. :	H 0.43%	Mg 10.72%	J 56.47%	Äther 32.38%
				(als Differenz)

$$\text{H} : \text{Mg} : \text{J} : \text{\AA} \text{ther} = 0.97 : 1.00 : 1.01 : 0.99.$$

(Versuch 11).

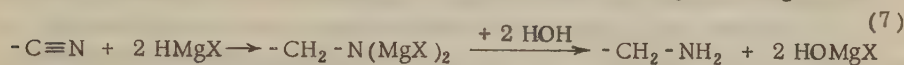
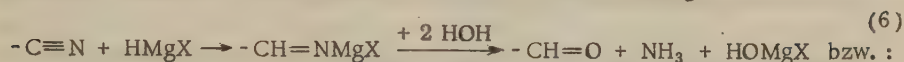
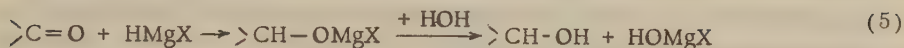
4. Reduktionswirkung der Grignard-Grundkörper HMgX

a) Allgemeines

Analog den bisher bekannten Grignard-Verbindungen RMgX addieren sich auch die Grignard-Grundkörper HMgX an polare Doppel- und Dreifachbindungen. Erwartungsgemäss nimmt die Reduktionskraft der Grignard-Grundkörper HMgX in Richtung vom Chlorid zum Jodid im Periodensystem ab. Dieser abnehmenden Reduktionsneigung steht die zunehmende Löslichkeit der Grignard-Grundkörper in Richtung vom Chlorid zum Jodid entgegen, so dass sich beide Einflüsse entgegenwirken und - von wenigen Ausnahmen abgesehen - weitgehend kompensieren.

Zum Unterschied von den bisher bekannten Grignard-Reaktionen, bei denen sich die Reduktionsprodukte von den Ausgangsverbindungen um die mit dem Kohlenwasserstoffrest R der Grignardkörper RMgX eingeführte Zahl von Kohlenstoffatomen unterscheiden, erhält man bei den Umsetzungen der Grignard-Grundkörper

HMgX Reduktionsprodukte mit gleicher Kohlenstoffzahl:

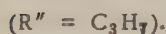
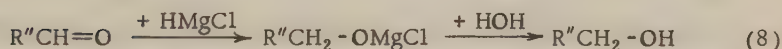


So entstehen aus Aldehyden, Estern, Säurechloriden und Anhydriden primäre, aus Ketonen sekundäre Alkohole (Gl. 5), aus Nitrilen Aldehyde (Gl. 6) bzw. primäre Amine (Gl. 7).

b) Reduktionsversuche mit HMgCl

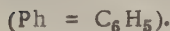
α) Aldehyde

Reduktion von n-Butyraldehyd mit HMgCl



Zu einer Aufschlammung von HMgCl in abs. Äther wurde n-Butyraldehyd zutropft. Dabei wurde die Menge des Butyraldehyds so bemessen, dass das HMgCl im Überschuss war. Die Reaktion des HMgCl mit dem Butyraldehyd trat unter starker Erwärmung ein. Nach Beendigung des Zutropfens wurde noch 1 Stunde lang am Rückflusskühler erhitzt. Eine bemerkenswerte äusserliche Veränderung des Reaktionsgemisches war während des Zutropfens und des einstündigen Erwärmens nicht zu beobachten. Bei der Hydrolyse fand noch Wasserstoffentwicklung (aus überschüssigem HMgCl) und Erwärmung statt. Nachdem das ausgefallene Magnesiumhydroxyd durch Ansäuern in Lösung gebracht worden war, wurde destilliert. Die Ausbeute an n-Butanol betrug 52% (Versuch 12).

Reduktion von Benzaldehyd mit HMgCl



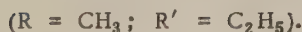
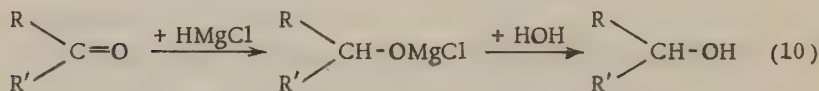
Zu einer Aufschlammung von HMgCl in abs. Äther wurde unter starkem Rühren frisch destillierter Benzaldehyd, mit Äther verdünnt, zutropft. Das in Äther suspendierte HMgCl reagierte mit dem Benzaldehyd unter starker Wärmeentwicklung.

Die Arbeitsweise und gemachten Beobachtungen waren dieselben wie bei Versuch 12. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes wurde Benzylalkohol erhalten. Die Ausbeute betrug 72% (Versuch 13).

Das HMgCl gleicht also, wie aus obigen Versuchen (12 und 13) ersichtlich ist, in seiner Reduktionswirkung gegenüber Aldehyden den starken Reduktionsmitteln, wie LiAlH_4 , NaBH_4 und LiBH_4 . Die Ausbeuten an Reduktionsprodukten liegen bei diesen Reduktionsmitteln durchschnittlich bei 70%. Je nach den Eigenschaften der zu reduzierenden Substanz, z. B. Wasserlöslichkeit der niederen Alkohole und anderer Faktoren, können Abweichungen von dieser Ausbeute auftreten. (Über die Reduktionsreaktionen komplexer Metallhydride vgl. N. G. GAYLORD, „Reduction with Complex Metal Hydrides“, Interscience Publishers, New York 1956).

β) Ketone

Reduktion von Methyläthylketon mit HMgCl

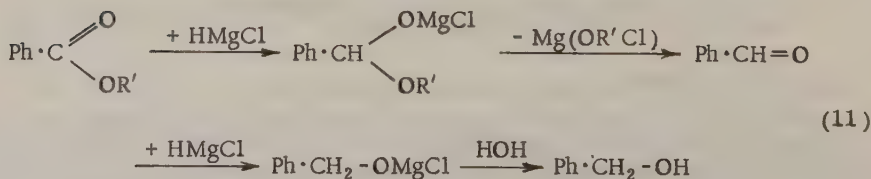


Zu einer Aufschlammung von HMgCl in abs. Äther wurde unter Rühren Methyläthylketon getropft. Dabei trat eine starke Wärmeentwicklung auf. Die Arbeitsweise und die gemachten Beobachtungen waren dieselben wie bei Versuch 12. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes wurde sekundärer Butylalkohol erhalten. Die Ausbeute betrug 72% (Versuch 14).

In ähnlich guter Ausbeute kann man Ketone vergleichsweise mit LiAlH_4 , NaBH_4 und LiBH_4 zu sekundären Alkoholen reduzieren.

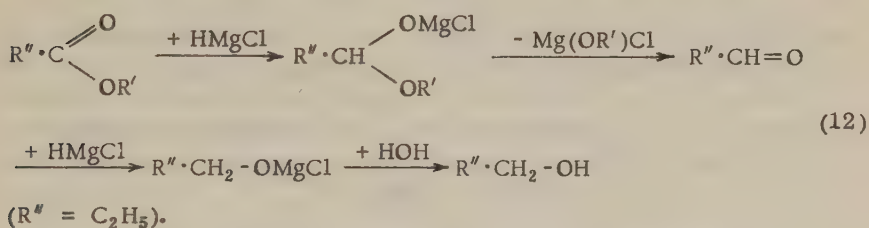
γ) Carbonsäuren

Reduktion von Benzoesäureäthylester mit HMgCl



Zu einer Aufschlammung von überschüssigem HMgCl in abs. Äther wurde unter starkem Rühren Benzoesäureäthylester getropft. Dabei trat nur eine mässige Erwärmung ein. An dem aufgeschlammten, mikrokristallinen HMgCl war keine äusserlich wahrnehmbare Veränderung zu erkennen, auch nicht nach dreistündigem Erhitzen am Rückflusskühler. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte wie bei Versuch 12. Dabei wurde als Reduktionsprodukt Benzylalkohol erhalten. Die Ausbeute betrug 80% (Versuch 15).

Reduktion von Buttersäureäthylester mit HMgCl

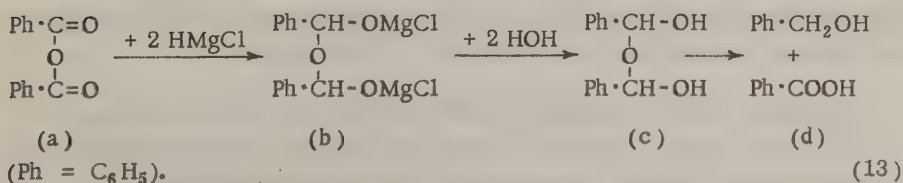


Zu einer Aufschlammung von HMgCl in abs. Äther wurde Buttersäureäthylester getropft. Die hierbei beobachtete Wärmetönung war gering. Nach dem Zutropfen wurde drei Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgte wie bei Versuch 12. Dabei wurde in 54proz. Ausbeute Butanol erhalten.

Daneben entstanden aber auch noch höhersiedende Komponenten. Diese höhersiedenden Flüssigkeiten entstehen durch Kondensation des Buttersäureäthylesters in alkalischem Medium. Derartige Kondensationsreaktionen des Buttersäureäthylesters sind bereits in der Literatur⁷⁾ beschrieben. Als Kondensationsmittel wird Natriumäthylat angegeben. Die Stelle des Natriumäthylats vertritt bei der obigen Reaktion das gemäss Gl. 12 abgespaltene $\text{ClMgOC}_2\text{H}_5$ oder auch das HMgCl selbst. Betreffs der kondensierenden Wirkung von Hydriden vgl. ⁸⁾. (Versuch 16).

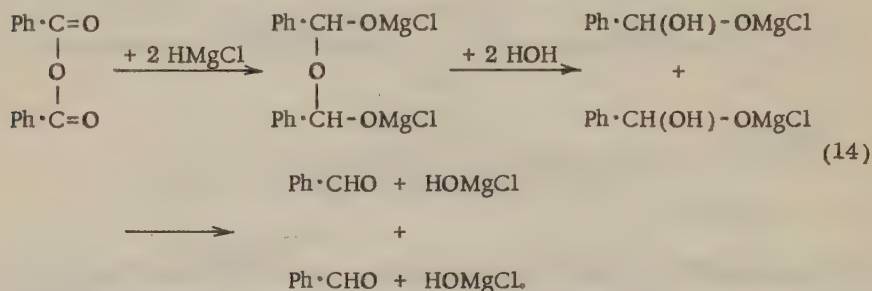
Vergleichsweise werden Ester durch LiAlH_4 und LiBH_4 in ähnlich guter Ausbeute reduziert (durchschnittlich 60-70%). NaBH_4 dagegen reduziert Ester nicht.

Reduktion von Benzoesäureanhydrid mit HMgCl



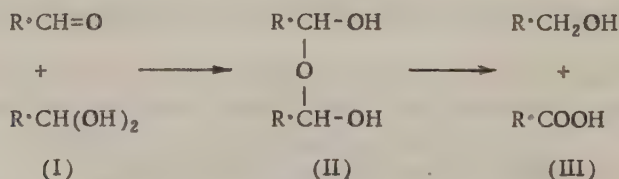
Eine Lösung von Benzoesäureanhydrid in abs. Äther wurde unter starkem Rühren zu einer HMgCl-Suspension getropft. Dabei trat eine starke Erwärmung ein. Anschliessend wurde noch drei Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches (Versuch 17) wurde neben beträchtlichen Benzoesäure-Mengen Benzylalkohol erhalten. Die Ausbeute an Benzylalkohol betrug 66%, die an Benzoesäure 67% der Theorie.

Neben Benzoesäure konnten auch noch geringe Mengen Benzaldehyd nachgewiesen werden, ein Zeichen, dass neben obiger Gleichung auch noch folgender Hydrolyseverlauf möglich ist:



Das Auftreten von nur geringen Mengen Benzaldehyd zeigt, dass die obige Reaktion (14) lediglich in geringem Masse am Gesamtverlauf beteiligt ist.

Von Interesse ist in diesem Zusammenhang die Verwandtschaft der Reaktion (13) mit der Reaktion von CANNIZZARO. Das Zwischenprodukt (13c) entspricht, da das Hydrolysegemisch alkalisch reagiert, dem von HÜTTEL experimentell nachgewiesenen halbacetalartigen Zwischenprodukt II der CANNIZZARO-Reaktion (vgl. F. KLAGES, Lehrbuch der organischen Chemie, I, 1, Seite 244, Walter de Gruyter u. Co. Berlin 1952):



Dieser Reaktionsverlauf nach CANNIZZARO verursacht das Auftreten von Benzoesäure bei der Reduktion von Benzoesäureanhydrid mit HMgX. -

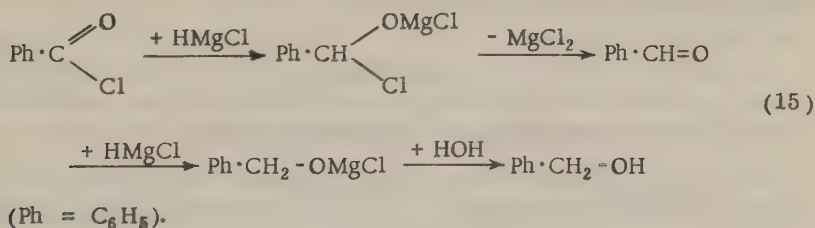
Vergleichsweise kann man Benzoesäure-Anhydrid mit LiAlH_4 in 87proz. Ausbeute zu Benzylalkohol reduzieren. NaBH_4 zeigt dagegen nur geringe Reduktionsneigung gegenüber Säureanhydriden bei längerem Kochen in Dioxan.

Umsetzung von Natriumbenzoat mit HMgCl

Zu einer Aufschlammung von HMgCl in abs. Äther wurde festes Natriumbenzoat gegeben. Es trat keine Wärmetönung auf. Anschliessend wurde noch 3 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Eine Reaktion trat erwartungsgemäss nicht ein, da die Addukte von HMgCl an polare Doppelbindungen in Äther sehr schwer löslich sind und somit eine Reaktion des in Äther ebenfalls sehr schwerlöslichen Natriumbenzoats nach kurzer Oberflächenreaktion verhindern (Versuch 18). Das Natriumbenzoat wurde daher als Benzoesäure zurückgewonnen.

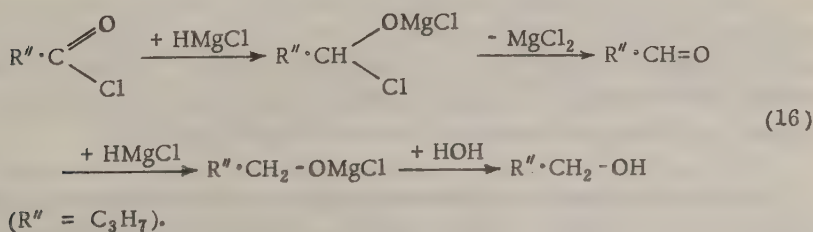
Das Verhalten des HMgCl gegenüber Natriumbenzoat lässt sich vergleichen mit dem Verhalten des Natriumborans NaBH_4 und des Lithiumborans LiBH_4 gegenüber organischen Säuren. Während NaBH_4 grundsätzlich zur Reduktion von organischen Säuren unbrauchbar ist, führt LiBH_4 z. B. bei Benzoesäure ebenfalls zu keinem Erfolg, bei Buttersäure dagegen wird ein Reduktionsversuch beschrieben, bei dem neben 75% Ausgangsmaterial in 8proz. Ausbeute n-Butanol erhalten wurde.

Reduktion von Benzoylchlorid mit HMgCl



Zu einer Aufschlammung von HMgCl in abs. Äther wurde unter Rühren Benzaldehyd zugetropft. Unter Erwärmung reagierte das HMgCl mit dem Säurechlorid. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde Benzylalkohol in 81proz. Ausbeute erhalten (Versuch 19).

Reduktion von Buttersäurechlorid mit HMgCl



Zu einer Aufschlammung von HMgCl in abs. Äther wurde unter Rühren n-Buttersäurechlorid getropft. Unter Erwärmung trat die Reaktion ein. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde n-Butanol in 55proz. Ausbeute erhalten (Versuch 20).

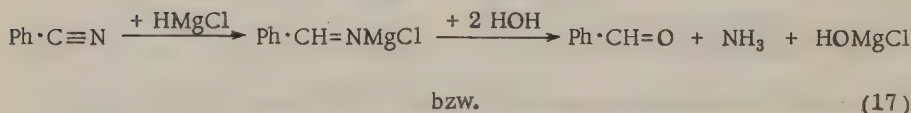
Die Reaktion von HMgX mit Säurechloriden ist vergleichbar mit der Reduktion von Säurechloriden durch Lithiumalanat LiAlH_4 und Lithiumboranat LiBH_4 in Äther. Bei Lithiumalanat führt die Reduktion von Benzoylchlorid in 72proz. Ausbeute zu Benzylalkohol, bei aliphatischen Säurechloriden liegen die Ausbeuten an Reduktionsprodukten je nach den Eigenschaften der Reduktionsprodukte zwischen 63 und 99% (bei n-Butanol z. B. führt die Wasserlöslichkeit des Alkohols bei der Aufarbeitung der Hydrolysenlösung zu Verlusten).

Lithiumboranat und Lithiumalanat reagieren, ebenso wie HMgX , bei Zimmertemperatur heftig mit Säurechloriden unter Reduktion zu den entsprechenden Alkoholen.

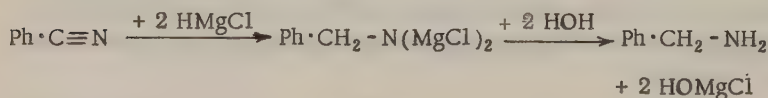
Natriumboranat NaBH_4 in Dioxan reagiert dagegen nur mit aliphatischen Säurechloriden bei Zimmertemperatur heftig, während zur Reduktion von aromatischen Säurechloriden Erhitzen erforderlich ist. Benzoylchlorid wird von Natriumboranat NaBH_4 in Dioxan in 76proz. Ausbeute zu Benzylalkohol reduziert, n-Buttersäurechlorid in 81proz. Ausbeute zu n-Butanol.

δ) Nitrile

Reduktion von Benzonitril mit HMgCl



(17)



(Ph = C_6H_5).

Zu einer Aufschlammung von HMgCl in abs. Äther wurde unter Rühren Benzonitril getropft. Dabei war nur eine schwache Erwärmung zu beobachten. Anschließend wurde noch 8 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Bei der Hydrolyse entwickelte sich Wasserstoff. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erbrachte eine Ausbeute von 59% Benzylamin und 31% Benzaldehyd (Versuch 21).

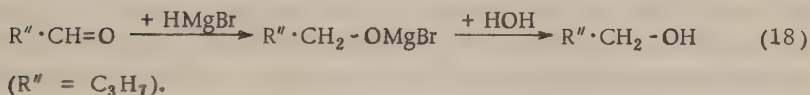
Analog zu obiger Reaktion reduziert auch LiAlH_4 Nitrile entweder zu primären Aminen oder zu Aldehyden. NaBH_4 und LiBH_4 reduzieren dagegen Nitrile nicht.

Bei LiAlH_4 muss ein grösserer (etwa 4facher) Überschuss an Reduktionsmittel angewandt werden, um zu R-NH_2 zu kommen. Unterhalb 35°C wirkt nur die Hälfte der H-Atome des LiAlH_4 auf Nitrile reduzierend. Die Ausbeute bei der vergleichbaren Reaktion von Lithiumalanat mit Benzylcyanid beträgt 61% 2-Phenyl-äthyl-amin.

c) Reduktionsversuche mit HMgBr

α) Aldehyde

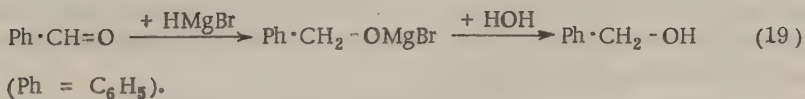
Reduktion von n-Butyraldehyd mit HMgBr



Zu einer Aufschlämmung von HMgBr in abs. Äther wurde n-Butyraldehyd getropft. Unter sehr heftigem Aufsieden trat die Reaktion ein. Nach kurzer Zeit bildete sich eine zweite, untere Schicht, wobei gleichzeitig das suspendierte HMgBr verschwand. Diese untere, schwere Schicht stellt das Additionsprodukt von HMgBr an den Aldehyd dar. Die in Äther schwerlösliche, farblose Flüssigkeit vermag überschüssiges HMgBr zu lösen; auch bei einem grösseren Überschuss von HMgBr verschwand die HMgBr-Suspension unter gleichzeitiger Bildung einer zweiten, unteren Schicht, aus der sich bei der Hydrolyse dann stürmisch Wasserstoff entwickelte.

Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde n-Butanol erhalten. Ausbeute 54% (Versuch 22).

Reduktion von Benzaldehyd mit HMgBr

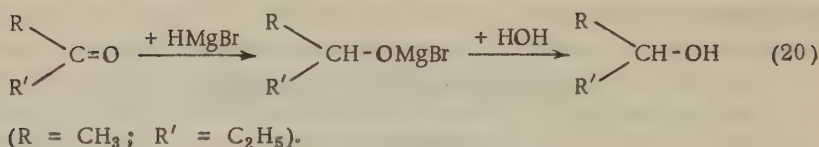


Zu einer Suspension von HMgBr wurde unter Rühren Benzaldehyd zugetropft. Unter Aufsieden trat die Reaktion ein. Nach etwa $\frac{1}{4}$ stündigem Erhitzen am Rückflusskühler verschwand die HMgBr-Suspension unter Bildung einer zweiten, unteren Schicht. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde Benzylalkohol in 69proz. Ausbeute erhalten (Versuch 23).

Das HMgBr gleicht also, ebenso wie das HMgCl (vgl. S. 10), in seiner Reaktionsfähigkeit gegenüber Aldehyden den starken Reduktionsmitteln wie LiAlH_4 , LiBH_4 und NaBH_4 .

β) Ketone

Reduktion von Methyläthylketon mit HMgBr



Zu einer Aufschlämmung von HMgBr in abs. Äther wurde Methyläthylketon zugetropft. Dabei trat eine schwache Erwärmung ein. Bereits bei Zimmertemperatur bildete sich nach drei Minuten eine schwere, untere Schicht, das Additionsprodukt. Gleichzeitig verschwand das suspendierte HMgBr. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde sec. Butanol erhalten. Ausbeute 78% (Versuch 24).

In seiner Reaktionsweise gegenüber Ketonen lässt sich das HMgBr – ebenso wie das HMgCl (vgl. S. 10) – mit den starken Reduktionsmitteln, wie LiAlH₄, LiBH₄ und NaBH₄ vergleichen.

γ) Carbonsäuren

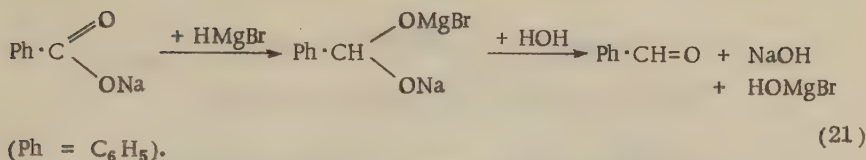
Umsetzung von Benzoesäureäthylester, Buttersäureäthylester und Benzoesäureanhydrid mit HMgBr

Zu einer Aufschlämmung von HMgBr in abs. Äther wurde eine Lösung von Benzoesäureäthylester in Äther unter Rühren zugetropft. Hierbei trat keine Erwärmung auf. Danach wurde auf dem Wasserbad 1 Stunde lang erwärmt. Nach etwa 10 Minuten verschwand das mikrokristalline HMgBr. Gleichzeitig entstand eine untere, schwerere Schicht. Bei längerem Erhitzen am Rückflusskühler trat keine Veränderung mehr ein. Die Hydrolyse verlief unter stürmischer Wasserstoffentwicklung und Erwärmung. Bei der Aufarbeitung wurde das Ausgangsmaterial wieder zurückerhalten (Versuch 25).

Analoge Beobachtungen wurden bei der Umsetzung von Buttersäureäthylester (Versuch 26) und Benzoesäureanhydrid (Versuch 27) mit HMgBr gemacht. Das HMgBr bildet mit den genannten Verbindungen nur lockere Anlagerungsaddukte, die bei der Hydrolyse wieder rückläufig in die Ausgangsverbindung gespalten werden.

In seiner Reaktionsträgheit gegenüber den obigen Verbindungen ist das HMgBr vergleichbar mit dem LiBH₄. Auch bei dieser Verbindung ist der Unterschied zwischen reduzierbaren und nicht reduzierbaren Gruppen nicht immer klar definiert; er ist gewöhnlich strukturell bedingt oder hängt von den Reaktionsbedingungen oder beiden Faktoren zugleich ab.

Reduktion von Natriumbenzoat mit HMgBr

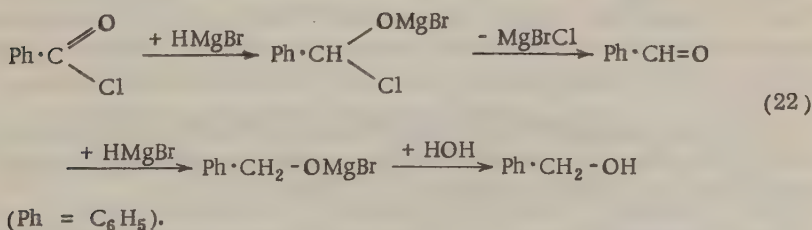


In eine Suspension von HMgBr in abs. Äther wurde unter starkem Rühren festes Natriumbenzoat eingetragen. Es trat nur geringe Erwärmung ein. Anschliessend wurde unter Rühren zwei Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Bereits nach kurzer Zeit schied sich dabei aus der ätherischen Suspension von HMgBr und Natriumbenzoat eine zähviskose Masse an der Kolbenwand ab. Das mikrokristalline HMgBr und das Natriumbenzoat verschwanden schliesslich ganz. Dabei bildeten sich zwei Schichten: Eine untere, viskose, undurchsichtig weisse Flüssigkeit und eine obere, ätherische Schicht. Die untere Schicht, die — analog wie bei den übrigen Reduktionsreaktionen des HMgBr — das Additionsprodukt enthielt, war in diesem Falle durch noch nicht umgesetztes, suspendiertes Natriumbenzoat weiss und undurchsichtig.

Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde Benzaldehyd erhalten. Ausbeute 75% (Versuch 28).

Die obige Reaktion räumt dem HMgBr eine gewisse Sonderstellung unter den Hydriden ein. Vergleichbare Reduktionsreaktionen bei LiAlH₄ und LiBH₄ sind nicht bekannt.

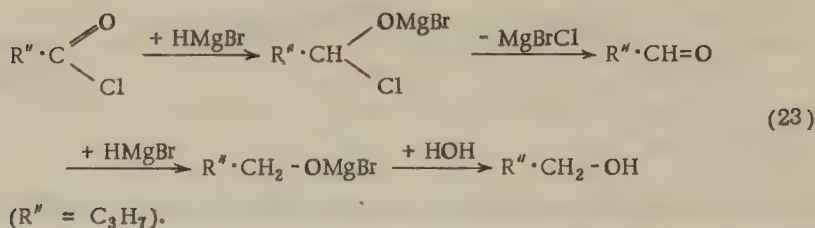
Reduktion von Benzoylchlorid mit HMgBr



Zu einer Aufschlämmung von HMgBr in abs. Äther wurde unter Rühren Benzoylchlorid getropft. Hierbei trat eine sehr heftige Reaktion ein. Nach einigen Minuten bildete sich eine zweite, untere Schicht, wobei gleichzeitig die HMgBr-Suspension verschwand.

Nach der Aufarbeitung wurde Benzylalkohol erhalten. Ausbeute 77% (Versuch 29).

Reduktion von Buttersäurechlorid mit HMgBr

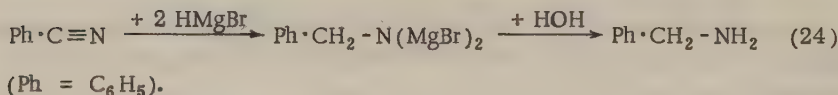


Zu einer Suspension von HMgBr in abs. Äther wurde Buttersäurechlorid zuge-
tropft. Die Reaktion trat unter starker Erwärmung und Zweischichtenbildung ein.
Die Ausbeute an n-Butanol bei der Aufarbeitung betrug 59% (Versuch 30).

In seiner Reaktionsweise gegenüber Säurechloriden lässt sich das HMgBr — eben-
so wie das HMgCl (vgl. S. 14) — mit den starken Reduktionsmitteln LiAlH₄ und
LiBH₄ vergleichen.

δ) Nitrile

Reduktion von Benzonitril mit HMgBr



Zu einer Aufschlammung von HMgBr in abs. Äther wurde unter starkem Rühren
Benzonitril zugetropft. Während des Zutropfens war ein schwacher Rückfluss des
Äthers zu beobachten. Nach 10 Minuten ballte sich die HMgBr-Suspension zu
kleinen Flocken zusammen. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbad bildete
sich eine zweite, untere Schicht, wobei die HMgBr-Suspension verschwand.

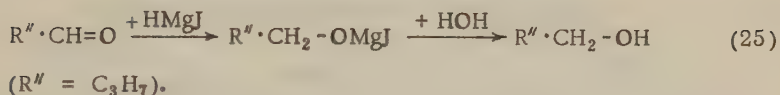
Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde Benzylamin isoliert, teils
in Form des Sulfats, teils als freie Base. Die Ausbeute betrug insgesamt 63%
(Versuch 31). Benzaldehyd war nicht aufzufinden.

Analog zum HMgCl (vgl. S. 14) gleicht auch das HMgBr in seiner Reduktions-
wirkung gegenüber Nitrilen dem LiAlH₄.

d) Reduktionsversuche mit HMgJ

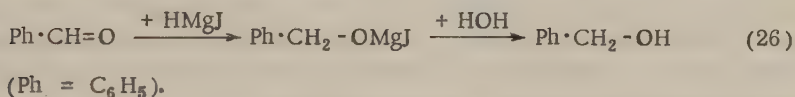
α) Aldehyde

Reduktion von n-Butyraldehyd mit HMgJ



Zu einer ätherischen Lösung von HMgJ wurde n-Butyraldehyd zugetropft. Hierbei trat eine äusserst heftige Reaktion ein. Unmittelbar nach der Zugabe des Aldehyds bildete sich eine zweite, untere Schicht. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde n-Butanol erhalten. Ausbeute 55% (Versuch 32).

Reduktion von Benzaldehyd mit HMgJ

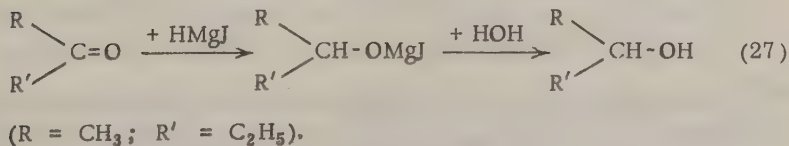


Zu einer ätherischen Lösung von HMgJ wurde Benzaldehyd zugetropft. Dabei trat die Reaktion unter starker Erwärmung ein. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde Benzylalkohol erhalten. Ausbeute 75% (Versuch 33).

Das HMgJ gleicht also in seiner Reduktionswirkung dem Lithiumalanat, Lithiumboranat und Natriumboranat; man kommt daher zu analogen Reduktionsergebnissen wie bei HMgCl und HMgBr.

β) Ketone

Reduktion von Methyläthylketon mit HMgJ



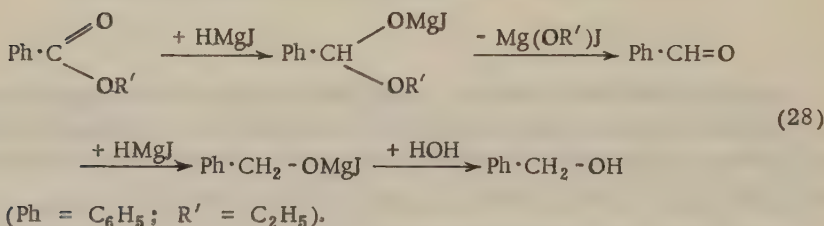
Beim Zutropfen von Methyläthylketon zu einer ätherischen Lösung von HMgJ trat eine heftige Reaktion ein.

Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde sekundäres Butanol erhalten. Ausbeute 71% (Versuch 34).

HMgJ lässt sich — ebenso wie HMgCl und HMgBr — in seiner Reaktionsweise gegenüber Ketonen mit den starken Reduktionsmitteln wie LiAlH₄, NaBH₄ und LiBH₄ vergleichen.

γ) Carbonsäuren

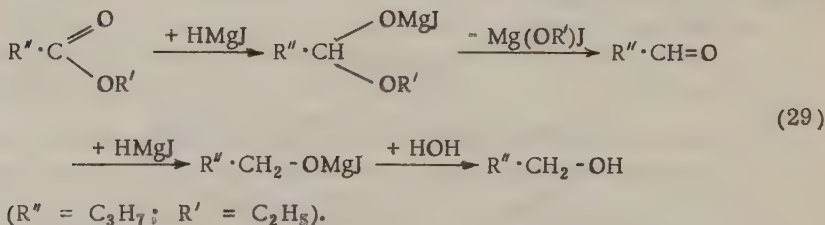
Reduktion von Benzoesäureäthylester mit HMgJ



Zu einer ätherischen Lösung von HMgJ wurde Benzoesäureäthylester zugetropft. Zunächst war keine Reaktion zu beobachten. Nach 5 Minuten setzte die Reaktion schwach exotherm ein und hielt $\frac{1}{4}$ Stunde lang an. Hierbei erfolgte die Bildung einer zweiten, unteren Schicht. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde Benzylalkohol erhalten. Ausbeute 84% (Versuch 35).

Wie der Versuch zeigt, tritt beim HMgJ die Reaktion nur äusserst langsam ein; dabei bewirkt die grössere Löslichkeit des HMgJ eine Verschiebung des Gleichgewichts (28) von links nach rechts.

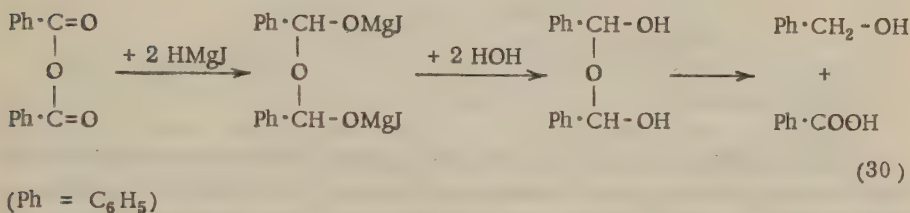
Reduktion von Buttersäureäthylester mit HMgJ



Zu einer ätherischen Lösung von HMgJ wurde Buttersäureäthylester zugetropft. Die Reaktion setzte nicht spontan ein, sondern kam erst allmählich in Gang, nachdem der grösste Teil des Esters bereits zugetropft war. Unter schwachem Rückfluss lief die Reaktion ohne äusseres Erwärmen langsam weiter. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde n-Butanol erhalten. Ausbeute 51% (Versuch 36). Im Gegensatz zu HMgBr findet bei der Umsetzung von Buttersäureäthylester obige Reaktion statt, was auf die grössere Löslichkeit von HMgJ zurückzuführen ist.

In seiner Reduktionswirkung gegenüber Carbonsäure-Estern gleicht das HMgJ den komplexen Metallhydriden LiAlH_4 und LiBH_4 , wengleich die Reaktion weit weniger heftig verläuft.

Reduktion von Benzoesäureanhydrid mit HMgJ



Zu einer ätherischen Lösung von HMgJ wurde unter starkem Rühren eine ätherische Lösung von Benzoesäureanhydrid zugetropft. Dabei trat die Reaktion unter Erwärmung ein. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde Benzylalkohol erhalten. Benzaldehyd wurde nicht festgestellt. Die Ausbeute an Benzylalkohol betrug 41% (Versuch 37). Im Gegensatz zu HMgBr findet bei der Umsetzung von HMgJ mit Benzoesäureanhydrid eine Reduktion des letzteren statt, wenn auch eine deutliche Abnahme der Ausbeute gegenüber der Reaktion von HMgCl mit Benzoesäureanhydrid zu beobachten ist.

Analog zur Reaktion von HMgCl mit Benzoesäureanhydrid (13) zeigt auch obige Reaktion (30) den Reaktionsverlauf nach CANNIZZARO.

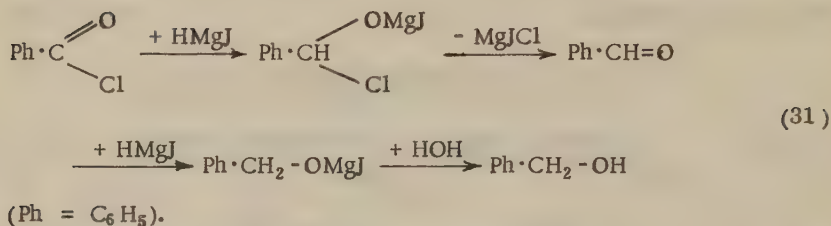
In seiner Reaktionsweise gegenüber Benzoesäureanhydrid ist das HMgJ dem Natriumborant NaBH_4 vergleichbar, wenn auch mit etwas stärkerer Reduktionsneigung.

Umsetzung von Natriumbenzoat mit HMgJ

In eine Lösung von HMgJ in Äther wurde festes Natriumbenzoat eingetragen. Dabei trat keine Wärmeentwicklung auf. Auch längeres Erhitzen am Rückflusskühler konnte keine Reaktion erzwingen. Das Natriumbenzoat wurde nach der Hydrolyse quantitativ als Benzoesäure wiedergewonnen (Versuch 38).

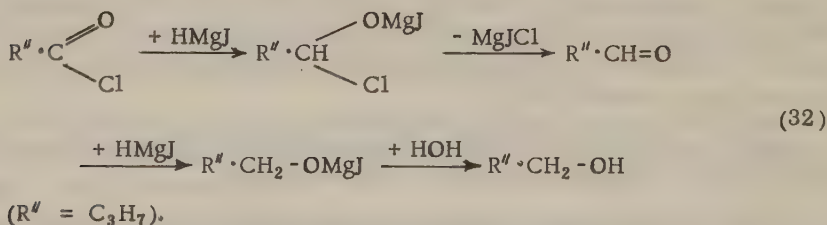
Wie der Versuch zeigt, reicht das Reaktionsvermögen des HMgJ zur Reduktion von Natriumbenzoat nicht mehr aus. Auf Grund der allgemeinen Gesetzmässigkeit des Periodensystems ist auch eine Abnahme der Reduktionsneigung vom HMgCl zum HMgJ hin zu erwarten.

Reduktion von Benzoylchlorid mit HMgJ



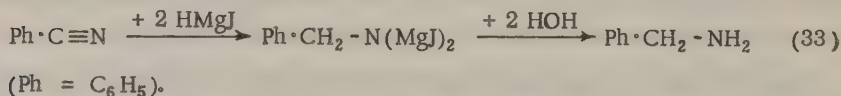
Zu einer ätherischen Lösung von HMgJ wurde unter Rühren Benzoylchlorid getropft. Hierbei trat eine starke Wärmeentwicklung auf. Nach kurzer Zeit bildete sich eine zweite, untere Schicht. Der typische Geruch des Benzoylchlorids war nach Beendigung der Reaktion nicht mehr festzustellen. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde Benzylalkohol erhalten. Ausbeute 76% (Versuch 39).

Reduktion von Buttersäurechlorid mit HMgJ



Zu einer ätherischen Lösung von HMgJ wurde unter Rühren n-Buttersäurechlorid getropft. Dabei trat eine heftige Reaktion ein unter Bildung einer zweiten, unteren Schicht. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde n-Butanol erhalten. Ausbeute 55% (Versuch 40).

δ) Nitrile



Zu einer Lösung von HMgJ in abs. Äther wurde unter Rühren Benzonitril getropft. Hierbei trat nur eine schwache Erwärmung auf. Nach kurzer Zeit bildete sich eine zweite, untere Schicht. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde Benzylamin erhalten. Ausbeute 60% (Versuch 41). Benzaldehyd wurde nicht festgestellt.

Die Reaktionsweise von HMgJ gegenüber Nitrilen lässt sich mit der analogen Reaktion von Lithiumalanat LiAlH_4 vergleichen.

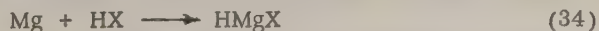
e) Vergleichende Zusammenfassung über die Reduktionswirkung
der Grignard-Grundkörper HMgX

Wie die obigen Versuche (12 - 41) zeigen, stellen die Grignard-Grundkörper gute Reduktionsmittel dar, die nur in wenigen Fällen vom Lithiumalanat LiAlH_4 übertroffen werden. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die durchgeführten Reduktionsreaktionen und die dabei erzielten Ergebnisse und Ausbeuten. Die Prozentzahlen beziehen sich dabei, falls nicht anders angegeben, auf die Ausbeute an Alkoholen:

	HMgCl	HMgBr	HMgJ
Butyraldehyd	52%	54%	55%
Benzaldehyd	72%	68%	75%
Methyläthylketon	72%	78%	71%
Benzoesäureäthylester	80%	-	84%
Buttersäureäthylester	54%	-	51%
Benzoesäureanhydrid	66%	-	41%
Natriumbenzoat	-	75% (Aldehyd)	-
Benzoylchlorid	81%	77%	76%
Buttersäurechlorid	55%	59%	55%
Benzonitril	51% (Amin) + 31% (Aldehyd)	63% (Amin)	60% (Amin)

5. Versuche zur Direktsynthese der Grignard-Grundkörper HMgX
aus Magnesium und Halogenwasserstoff

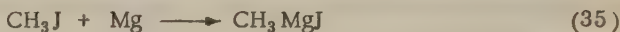
Die Grignard-Grundkörper stellen, wie die obigen Versuche (Abschnitte 4b, 4c, 4d) beweisen, gute Reduktionsmittel dar. Daher sind in diesem Zusammenhang Versuche von Interesse, die Grignard-Grundkörper HMgX auf direktem Wege aus Halogenwasserstoff und Magnesium gemäss



darzustellen. Sie zielten dahin, durch die Wahl geeigneter Lösungsmittel die wohl-bekannte Sekundärreaktion $\text{HMgX} + \text{HX} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{MgX}_2$ zurückzudrängen.

Ausgegangen wurde von der Tatsache, dass die Grignard-Reaktion bei Verbindungen des Typs RX mit abnehmender Kettenlänge des organischen Restes R und in Richtung vom Chlorid zum Jodid merklich heftiger wird. Bei CH_3J verläuft die Reaktion mit Magnesium in Äther bereits stürmisch. Demnach wäre zu erwarten, dass sich auch HX an Magnesium gemäss (34) anlagern könnte. Die grösste Bildungstendenz wäre dabei - analog der Grignard-Reaktion - beim Jodwasserstoff zu erwarten. Die Analogie kann aber nicht ohne weiteres gezogen werden, da Jodwasserstoff mit Äthern die bekannte Ätherspaltung nach Zeisl eingeht. Für die Grignard-Reaktion ist aber im allgemeinen die Gegenwart von Äther unerlässlich.

So wurde zunächst versucht, die Reaktion



in ätherfreien Lösungsmitteln (Aminen) durchzuführen, um dann mit HJ eine analoge Reaktion zu versuchen. Beim Versuch, die Reaktion (35) in Pyridin, Dimethylanilin oder Triäthylamin durchzuführen, entstanden nur schwerlösliche Ammoniumsalze, die nicht mehr weiter in Reaktion zu bringen waren; dagegen gelang es, die Reaktion (35) in einem Gemisch von Dimethylanilin und Benzol durchzuführen.

Analoge Umsetzungen mit HJ (Gl. 34) führten entweder ebenfalls zu schwerlöslichen, nicht mehr weiterreagierenden Ammoniumsalzen, oder, wie im Fall Dimethylanilin/Benzol als Reaktionsmedium, zur Auflösung des Magnesiums unter Wasserstoffentwicklung. Auch andere Zusätze zum Dimethylanilin, wie Tetrahydrofuran und ein Gemisch von Benzol und Dioxan konnten diesen Reaktionsablauf nicht beeinflussen. —

Auf anderem Wege dargestelltes $HMgJ$ -Diätherat reagierte mit Dimethylanilinhydrojodid unter starker Wasserstoffentwicklung. Dies erklärt die Wasserstoffentwicklung am Magnesium bei obigen Versuchen, wobei dahingestellt bleiben muss, ob die Stufe des $HMgJ$ intermediär am Reaktionsablauf beteiligt ist. —

Ein Versuch, Magnesium mit Jodwasserstoff in abs. Diäthyläther umzusetzen, zeigte, dass die Ätherspaltung bevorzugt vor der $HMgJ$ -Bildung abläuft. Aus diesem Grunde wurde versucht, andere Lösungsmittel, wie Methylenchlorid und Dioxan zur Durchführung der zu (34) analogen Reaktion (35) zu verwenden. Das Magnesium war aber nicht in Reaktion zu bringen, weshalb auch keine Aussicht auf Durchführung der Reaktion (34) in diesen Medien bestand.

Versuche, Magnesium mit Chlorwasserstoff in Pyridin und Pyridin/Tetrahydrofuran zu $HMgCl$ umzusetzen, führten zur Reaktion des Magnesiums unter Wasserstoffentwicklung. In Pyridin/Benzol, Triäthylamin, Diäthyläther und Cyclohexan war Magnesium mit Chlorwasserstoff nicht in Reaktion zu bringen. —

Auf Grund der bisherigen Versuche muss also angenommen werden, dass metallisches Magnesium entweder überhaupt nicht mit Halogenwasserstoffen reagiert oder sofort unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung zu Magnesiumhalogenid weiterreagiert.

Die Entwicklung von Wasserstoff in „statu nascendi“ an Metallen erfolgt, wie energetische Betrachtungen zeigen, bestimmt nicht über die Stufe des atomaren Wasserstoffs, sondern wahrscheinlich über die Bildung eines Hydrid-ions, das sich kryptoionogen mit einem Proton aus der Lösung zum H_2 -Molekül vereint (vgl. F. KLAGES, Lehrbuch der org. Chemie, II. Band, Walter de Gruyter u. Co, Berlin 1954, S. 319/320). Demnach erscheint die Gewinnung von Hydriden aus Mg und HX theoretisch möglich. Experimentell konnte diese Theorie in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht gestützt werden.

II. Verhalten von Grignard-Verbindungen $RMgX$ gegenüber Aluminiumwasserstoff $(AlH_3)_X$

1) Allgemeines

Im Rahmen der Elementgruppen des Periodensystems sollte untersucht werden, ob sich Aluminiumwasserstoff $(AlH_3)_X$ in seiner Reaktionsweise gegenüber Grignard-Verbindungen $RMgX$ von Diboran $(BH_3)_2$ unterscheidet oder nicht.

Während die Reaktion von Grignard-Verbindungen $RMgX$ mit Diboran $(BH_3)_2$ zum Austausch von Wasserstoff gegen die Alkylreste R der Grignard-Verbindungen führt, tritt ein Austausch von Wasserstoff gegen die Alkylreste R der Grignard-Verbindungen bei dem homologen Aluminiumwasserstoff nicht ein. Die Umsetzung bleibt vielmehr in exothermer Reaktion bei der Anlagerung von AlH_3 an die Grignard-Verbindung stehen. Zur Feststellung, wieviele Moleküle AlH_3 von einem Molekül $RMgX$ gebunden werden können, wurden die Grignard-Verbindungen $RMgX$ in verschiedenen Molverhältnissen mit AlH_3 umgesetzt, wobei sich ergab, dass Addukte der Zusammensetzung $RMgX \cdot AlH_3$ und $RMgX \cdot 2 AlH_3$ gebildet werden.

2. Anlagerungsverbindungen der Zusammensetzung $RMgX \cdot AlH_3$

a) Umsetzung von C_2H_5MgCl mit AlH_3 im Molverhältnis $C_2H_5MgCl : AlH_3 = 3 : 1$

Zu einer 3 m ätherischen Äthyl-magnesium-chlorid-Lösung wurde eine 1.17 m Lösung von Aluminiumwasserstoff im Molverhältnis $C_2H_5MgCl : AlH_3 = 3 : 1$ getropft. Während des Zutropfens begann der Äther heftig zu sieden. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad (5 Minuten) fiel schlagartig ein feiner, weisser

Niederschlag aus, der abzentrifugiert und im Ölpumpenvakuum getrocknet wurde. Der Niederschlag entsprach dabei einer ungefähren Zusammensetzung $C_2H_5MgCl \cdot AlH_3 \cdot 0.6 O(C_2H_5)_2$, wobei der Äthergehalt je nach der Trocknungsart schwanken kann:

Ber. : C_2H_5 17.80% Mg 14.89% Al 16.52% H 1.85% Cl 21.71% Äther 27.23%
 Gef. : C_2H_5 18.01% Mg 15.04% Al 16.42% H 1.81% Cl 21.98% Äther 26.74%
 (als Differenz)

C_2H_5 : Mg : Cl : Al : H : Äther = 1.00 : 1.00 : 1.00 : 0.99 : 2.91 : 0.58

(Versuch 42a). Die Grignard-Verbindung C_2H_5MgCl hatte also 1 Mol AlH_3 angelagert.

Zum Beweis, dass auch bei höheren Temperaturen kein Austausch von Wasserstoff gegen Alkylreste R unter Bildung von $HMgCl$ und $Al(C_2H_5)_3$ – vgl. Gl. (3) – erfolgt, wurde ein Reaktionsgemisch der obigen Zusammensetzung nach Abdestillieren des Äthers im Vakuum auf $240^\circ C$ (Ölbad) erhitzt. Dabei konnten keine flüchtigen Aluminiumverbindungen (Aluminiumtriäthyl) erhalten werden (Versuch 42b).

b) Umsetzung von C_2H_5MgBr mit AlH_3 im Molverhältnis
 $C_2H_5MgBr : AlH_3 = 3 : 1$

Zu einer 3 m ätherischen Äthyl-magnesium-bromid-Lösung wurde unter Luftabschluss eine 1.17 m ätherische Lösung von Aluminiumwasserstoff im Molverhältnis $C_2H_5MgBr : AlH_3 = 3 : 1$ getropft. Hierbei begann der Äther heftig zu siedeln. Gegen Ende des Zutropfens, das unter stürmischer Reaktion vor sich ging, fiel ein feiner, weisser Niederschlag aus, der abzentrifugiert und getrocknet wurde. Die Analyse des Niederschlags entsprach dabei einem $C_2H_5MgBr \cdot AlH_3 \cdot 0.5 O(C_2H_5)_2$

Ber. : C_2H_5 14.51% Mg 12.14% Al 13.46% H 1.51% Br 39.89% Äther 18.49%
 Gef. : C_2H_5 14.39% Mg 12.13% Al 13.22% H 1.50% Br 39.85% Äther 18.91%
 (als Differenz)

C_2H_5 : Mg : Br : Al : H : Äther = 0.99 : 1.00 : 1.00 : 0.98 : 2.99 : 0.51.

Das Äthyl-magnesium-bromid hatte also 1 Mol AlH_3 angelagert (Versuch 43).

c) Umsetzung von C_2H_5MgJ mit AlH_3 im Molverhältnis
 $C_2H_5MgJ : AlH_3 = 3 : 1$

Zu einer 4 m ätherischen Äthyl-magnesium-jodid-Lösung wurde unter Luftabschluss eine 1.17 m ätherische Aluminiumwasserstoff-Lösung getropft (Molverhältnis $C_2H_5MgJ : AlH_3 = 3 : 1$). Während des Zutropfens trat eine stürmische Reaktion ein unter heftigem Aufsieden des Äthers. Gleichzeitig fiel ein feiner,

weisser Niederschlag aus. Dieser wurde abzentrifugiert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Analyse der Substanz entsprach dabei einem



Ber. : C_2H_5 11.41% Mg 9.55% Al 10.59% H 1.19% J 49.82% Äther 17.44%

Gef. : C_2H_5 11.66% Mg 9.62% Al 10.41% H 1.16% J 50.18% Äther 16.97%

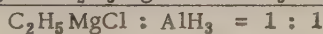
(als Differenz)

$\text{C}_2\text{H}_5 : \text{Mg} : \text{J} : \text{Al} : \text{H} : \text{Äther} = 1.02 : 1.00 : 1.00 : 0.98 : 2.91 : 0.58.$

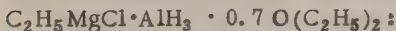
Das Äthyl-magnesium-jodid hatte also 1 Mol AlH_3 angelagert (Versuch 44).

Wie weitere Versuche zeigten, kommt man zu denselben Additionsverbindungen $\text{RMgX} \cdot \text{AlH}_3$, wenn man Grignard-Verbindungen RMgX mit Aluminiumwasserstoff AlH_3 im Molverhältnis $\text{RMgX} : \text{AlH}_3 = 1 : 1$ umsetzt und die Lösung eindampft oder das Reaktionsprodukt mit einem grösseren Überschuss abs. Petroläthers fällt:

d) Umsetzung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ mit AlH_3 im Molverhältnis



Zu einer 3.36 m Äthyl-magnesium-chlorid-Lösung in Äther wurde unter Luftabschluss eine 1.17 m ätherische AlH_3 -Lösung im Molverhältnis $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ zu $\text{AlH}_3 = 1 : 1$ getropft. Beim Zutropfen trat eine heftige Reaktion ein. Eine äusserliche Veränderung des Reaktionsgemisches trat nicht ein. Auch beim Erhitzen am Rückflusskühler trat kein Niederschlag auf, während bei der Umsetzung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl} : \text{AlH}_3 = 3 : 1$ das Löslichkeitsprodukt der Anlagerungsverbindung $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl} \cdot \text{AlH}_3$ durch den Überschuss an Grignard-Verbindung soweit überschritten wird, dass Ausflockung eintritt. Die Reaktionslösung wurde anschliessend im Ölpumpenvakuum eingedampft. In Form eines weissen, flockigen Niederschlags fällt das Reaktionsprodukt an, wenn man die Lösung mit dem 5-6fachen Volumen abs. Petroläthers versetzt. Die Analyse der Substanz entsprach einem



Ber. : C_2H_5 17.03% Mg 14.25% Al 15.80% H 1.77% Cl 20.77% Äther 30.38%

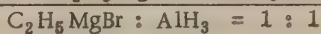
Gef. : C_2H_5 17.80% Mg 14.40% Al 15.96% H 1.65% Cl 21.00% Äther 29.19%

(als Differenz)

$\text{C}_2\text{H}_5 : \text{Mg} : \text{Cl} : \text{Al} : \text{H} : \text{Äther} = 1.04 : 1.00 : 1.00 : 2.77 : 0.67.$

Auch beim Versetzen von $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ mit AlH_3 im Molverhältnis 1 : 1 lagert sich also 1 Mol AlH_3 an die Grignard-Verbindung an (Versuch 45).

e) Umsetzung von C_2H_5MgBr mit AlH_3 im Molverhältnis



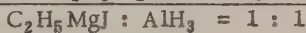
Zu einer 3.16 m ätherischen C_2H_5MgBr -Lösung wurde unter Luftabschluss eine 1.17 m ätherische AlH_3 -Lösung im Molverhältnis $C_2H_5MgBr : AlH_3 = 1 : 1$ getropft. Während des Zutropfens kam der Äther zum heftigen Sieden. Das Reaktionsgemisch wurde anschliessend im Ölpumpenvakuum eingedampft. (Mit dem 5-6fachen Volumen an Petroläther kann man das Reaktionsprodukt auch als flockigen, weissen Niederschlag erhalten). Die Analyse der Substanz entsprach einem $C_2H_5MgBr \cdot AlH_3 \cdot 0.6 O(C_2H_5)_2$:

Ber. : C_2H_5 13.99% Mg 11.70% Al 12.98% H 1.46% Br 38.47% Äther 21.40%
 Gef. : C_2H_5 13.61% Mg 11.86% Al 12.13% H 1.48% Br 38.98% Äther 21.94%
 (als Differenz)

$C_2H_5 : Mg : Br : Al : H : \text{Äther} = 0.96 : 1.00 : 1.00 : 0.92 : 3.01 : 0.61$.

Bei der Reaktion von C_2H_5MgBr mit AlH_3 im Molverhältnis 1 : 1 (Versuch 46) kommt man somit zu der gleichen Additionsverbindung wie bei der Reaktion im Molverhältnis $C_2H_5MgBr : AlH_3 = 3 : 1$ (Versuch 43).

f) Umsetzung von C_2H_5MgJ mit AlH_3 im Molverhältnis



Zu einer 4.04 m ätherischen Äthyl-magnesium-jodid-Lösung wurde unter Luftabschluss eine 1.17 m ätherische Aluminiumwasserstoff-Lösung getropft. Dabei trat ein heftiges Aufsieden des Äthers ein. Das Reaktionsgemisch, aus dem auch bei längerem Stehen kein polymerer Aluminiumwasserstoff ausfiel, wurde im Ölpumpenvakuum eingedampft. (Eine Fällung des Reaktionsproduktes mit einem 5-6fachen Volumen an Petroläther ist ebenfalls möglich). Die Analyse der Substanz entsprach einer Zusammensetzung $C_2H_5MgJ \cdot AlH_3 \cdot 0.6 O(C_2H_5)_2$:

Ber. : C_2H_5 11.41% Mg 9.55% Al 10.59% H 1.19% J 49.82% Äther 17.44%
 Gef. : C_2H_5 10.58% Mg 9.62% Al 10.15% H 1.02% J 50.19% Äther 18.44%
 (als Differenz)

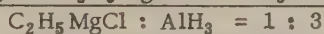
$C_2H_5 : Mg : J : Al : H : \text{Äther} = 0.92 : 1.00 : 1.00 : 0.95 : 2.56 : 0.63$.

Wie beim C_2H_5MgCl und C_2H_5MgBr , so gelangt man auch beim C_2H_5MgJ (vgl. Versuch 44) bei Anwendung eines Molverhältnisses $RMgX : AlH_3 = 1 : 1$ zu dem gleichen Ergebnis wie bei den Umsetzungen im Molverhältnis 3 : 1 (bei denen das Addukt ausfällt), nämlich zur Addition von 1 Mol AlH_3 an 1 Mol C_2H_5MgJ , unabhängig davon, ob man die Lösung eindampft oder das Reaktionsprodukt mit Petroläther fällt (Versuch 47).

3. Anlagerungsverbindungen der Zusammensetzung $\text{RMgX} \cdot 2 \text{AlH}_3$

Grignard-Verbindungen RMgX lagern ein zweites Mol AlH_3 an, wenn man sie mit einem Überschuss an Aluminiumwasserstoff AlH_3 versetzt ($\text{RMgX} : \text{AlH}_3 = 1 : 3$) und das Additionsprodukt mit Petroläther fällt. Wie die folgenden Versuche zeigen, tritt die Additions-Reaktion unter starker Wärmeentwicklung ein.

a) Umsetzung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ mit AlH_3 im Molverhältnis



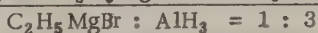
Zu einer 2.63 m Äthyl-magnesium-bromid-Lösung wurde unter Luftabschluss eine 1.18 m ätherische Aluminiumwasserstoff-Lösung im Molverhältnis $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl} : \text{AlH}_3 = 1 : 3$ getropft. Während des Zutropfens begann der Äther heftig zu sieden. Die Lösung blieb homogen. Zur Ausfällung des bei der Reaktion gebildeten Komplexes wurden 200 ml abs. Petroläther hinzugefügt. Hierbei fiel ein zähklebriger, weisser Niederschlag aus. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert. Der Niederschlag wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet und anschließend analysiert. Die Analyse der Substanz entsprach einer Zusammensetzung $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl} \cdot 2 \text{AlH}_3 \cdot 0.5 \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$:

Ber. : C_2H_5 15.63% Mg 13.08% Al 29.02% H 3.25% Cl 19.07% Äther 19.95%
 Gef. : C_2H_5 15.38% Mg 13.28% Al 28.85% H 3.12% Cl 19.36% Äther 20.01%
 (als Differenz)

$\text{C}_2\text{H}_5 : \text{Mg} : \text{Cl} : \text{Al} : \text{H} : \text{Äther} = 0.97 : 1.00 : 1.00 : 1.96 : 5.67 : 0.50.$

Verbindungen vom Typ RMgCl vermögen also 2 Mol AlH_3 anzulagern (Versuch 48).

b) Umsetzung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ mit AlH_3 im Molverhältnis



Zu einer 2.63 m Äthyl-magnesium-bromid-Lösung wurde unter Luftabschluss eine 1.18 m Aluminiumwasserstoff-Lösung im Molverhältnis $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr} : \text{AlH}_3 = 1 : 3$ getropft. Dabei trat eine heftige Reaktion ein, wobei der Äther zum Sieden kam. Zur Ausfällung des bei der Reaktion gebildeten Komplexes wurden 140 ml abs. Petroläther hinzugefügt. Hierbei wurde ein zähklebriger, weisser Niederschlag ausgefällt. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert. Der Niederschlag wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet und anschließend analysiert. Die Analyse der Substanz entsprach dabei einer Zusammensetzung $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr} \cdot 2 \text{AlH}_3 \cdot 0.5 \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$:

Ber. : C_2H_5 12.62% Mg 10.56% Al 23.42% H 2.63% Br 34.69% Äther 16.08%
Gef. : C_2H_5 12.97% Mg 10.64% Al 23.80% H 2.64% Br 34.98% Äther 14.97%
(als Differenz)

C_2H_5 : Mg : Br : Al : H : Äther = 1.02 : 1.00 : 1.00 : 2.02 : 5.99 : 0.46.

Die Grignard-Verbindung $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ lagert somit 2 Mole AlH_3 an (Versuch 49).

c) Umsetzung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$ mit AlH_3 im Molverhältnis
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ} : \text{AlH}_3 = 1 : 3$

Zu einer 2.55 m Äthyl-magnesium-jodid-Lösung wurde unter Luftabschluss eine 1.18 m ätherische Aluminiumwasserstoff-Lösung im Molverhältnis $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ} : \text{AlH}_3 = 1 : 3$ getropft. Während des Zutropfens begann der Äther zu siedern. Die Lösung blieb homogen. Zur Ausfällung der bei der Reaktion gebildeten Additionsverbindung wurden 140 ml abs. Petroläther hinzugefügt. Hierbei wurde ein weißer, zähklebriger Niederschlag ausgefällt. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert. Der Niederschlag wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet und anschliessend analysiert. Die Analyse entsprach dabei einer Zusammensetzung $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ} \cdot 2 \text{AlH}_3 \cdot 0.5 \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$:

Ber. : C_2H_5 10.48% Mg 8.77% Al 19.46% H 2.18% J 45.76% Äther 13.25%
Gef. : C_2H_5 10.56% Mg 8.72% Al 19.71% H 2.14% J 45.54% Äther 13.33%
(als Differenz)

C_2H_5 : Mg : J : Al : H : Äther = 1.01 : 1.00 : 1.00 : 2.04 : 5.92 : 0.50

Das $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$ lagert somit 2 Mole AlH_3 an (Versuch 50).

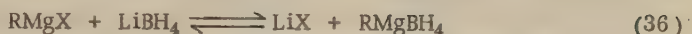
III. Verhalten von Grignard-Verbindungen RMgX gegenüber
Lithiumboranat LiBH_4

1) Allgemeines

Zum Unterschied von der Reaktion mit Diboran setzen sich Grignard-Verbindungen RMgX mit Lithiumboranat unter Lithiumhalogenid-Bildung um. Hier findet also kein Austausch der Alkylgruppen gegen Wasserstoff statt; vielmehr wird statt des Alkylrestes R der Grignard-Verbindung RMgX das Halogenatom X substituiert.

Eine eindeutige Aussage über den Reaktionsverlauf lässt sich nur bei $\text{X} = \text{Cl}$ machen, weil LiCl in Äther unlöslich ist und so laufend aus dem Gleichgewicht

entfernt wird. Somit verläuft die Reaktion:



nur bei $\text{X} = \text{Cl}$ quantitativ von links nach rechts.

Bei Zugabe der berechneten Menge LiBH_4 -Lösung zur Grignard-Lösung beobachtet man in jedem Falle sofort das Ausfallen eines weissen Niederschlags. Analysiert man diesen Niederschlag nach mehrtägigem Stehen, so findet man Lithiumhalogenid neben etwas Äthyl-magnesium-boranat. Eine sofortige Analyse des Reaktionsgemisches erscheint nicht zweckmässig, weil die Reaktion nur langsam zu Ende verläuft. Man erkennt dies an der Zunahme der Niederschlagsmenge. Nur bei $\text{X} = \text{Cl}$ findet man die gesamte Halogenidmenge in Form von Lithiumhalogenid im Niederschlag, während das Äthyl-magnesium-boranat in Lösung bleibt. Bei $\text{X} = \text{Br}$ und J findet man hingegen sowohl in der Lösung als auch im Niederschlag Halogenid. Dies ist auf die Löslichkeit von LiBr und LiJ in Äther zurückzuführen. Ein quantitativer Verlauf der Reaktion (36) von links nach rechts ist demnach im Falle $\text{X} = \text{Br}$ oder J nicht zu erwarten.

2) Die Verbindung $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBH}_4$

a) Umsetzung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ mit LiBH_4

In eine 0.59 m ätherische LiBH_4 -Lösung wurde langsam eine 2.57 m $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ -Lösung unter Luftabschluss getropft (36). Dabei entstand sofort unter schwacher Erwärmung ein weisser Niederschlag, der sich nach fünftägigem Stehen auf das Doppelte vermehrte. Der Niederschlag wurde abfiltriert, im Ölpumpenvakuum getrocknet und anschliessend analysiert (Versuch 51).

Nach Verdampfen der Hauptmenge Äther aus der Lösung blieb eine breiige Masse zurück, welche die letzten Ätherreste nur äusserst zäh abgab. Die Trocknung der Substanz gelang erst nach einstündigem Erhitzen im Ölpumpenvakuum auf 190°C (Ölbadtemperatur).

Die zurückbleibende Verbindung $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBH}_4$, die je nach Art der Trocknung noch wechselnde Mengen Äther enthält, ist sehr reaktionsfähig gegenüber Wasser. Deshalb empfiehlt sich eine Hydrolyse erst nach Überschichtung mit Äther oder Petroläther. Analyse:

Niederschlag

Gef. : C_2H_5 3.68% Mg 3.18% B 1.35% H 0.49% Cl 39.84% Li 7.80% Äther 43.66%

C_2H_5 : Mg : B : H : Cl : Äther = 1.01 : 1.04 : 1.00 : 3.89 : 8.97 : 4.72

Eingedampfte Lösung

$C_2H_5MgBH_4 \cdot 0.07$ Äther (Mg 73.42)

Ber. : C_2H_5 39.59% Mg 33.12% B 14.74% H 5.49% Äther 7.06%

Gef. : C_2H_5 39.51% Mg 33.72% B 14.80% H 5.39% Äther 6.58%

C_2H_5 : Mg : B : H : Äther = 1.00 : 1.01 : 1.00 : 3.91 : 0.07.

In der eingedampften Lösung befand sich demnach Äthyl-magnesiumboranat $C_2H_5MgBH_4$. Der Niederschlag bestand aus Lithiumchlorid, dem etwas $C_2H_5MgBH_4$ beigemischt war.

b) Umsetzung von C_2H_5MgBr mit $LiBH_4$

Eine 3.56 m ätherische C_2H_5MgBr -Lösung wurde unter Luftabschluss langsam zu einer 0.59 m ätherischen $LiBH_4$ -Lösung getropft. Dabei fiel, unter schwacher Erwärmung, ein feiner, weisser Niederschlag aus. Der Niederschlag wurde nach zwei Tagen abzentrifugiert und im Vakuum getrocknet.

Die vom Niederschlag abdekantierte Lösung wurde, da sie die letzten Ätherreste nur äusserst schwer abgab, nach Abdestillieren der Hauptmenge Äther im Ölpumpenvakuum (Ölbad $190^\circ C$) getrocknet (Versuch 52). Analyse:

Niederschlag

Gef. : C_2H_5 14.91% Mg 12.66% B 5.53% H 1.84% Br 35.91% Li 3.13%
Äther 26.02%

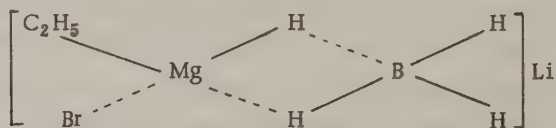
C_2H_5 : Mg : B : H : Br : Äther = 1.01 : 1.02 : 1.00 : 3.57 : 0.88 : 0.69.

Eingedampfte Lösung

Gef. : C_2H_5 17.90% Mg 14.28% B 6.44% H 2.40% Br 50.20% Li 4.36%
Äther 4.42%

C_2H_5 : Mg : B : H : Br : Äther = 1.05 : 1.00 : 1.02 : 4.06 : 1.07 : 0.01.

Auf Grund des Atomverhältnisses kann man sowohl im Niederschlag wie vor allem in der Lösung einen Komplex von Lithiumbromid und Äthyl-magnesiumboranat annehmen; die Formulierung wäre etwa



c) Umsetzung von C_2H_5MgJ mit Lithiumboranat

Eine 3.8 m ätherische C_2H_5MgJ -Lösung wurde unter Luftabschluss langsam zu einer 0.59 m ätherischen $LiBH_4$ -Lösung getropft (36). Der Niederschlag, der sofort – unter schwacher Erwärmung – auszufallen begann, wurde nach einigen Tagen abzentrifugiert und im Vakuum getrocknet.

Die abdekantierte Lösung wurde im Vakuum eingedampft und dann im Ölpumpenvakuum auf dem Wasserbad getrocknet (Versuch 53).

Niederschlag

Gef: C_2H_5 17.84% Mg 15.16% B 5.63% H 2.15% J 29.24% Li 1.61% Äther 28.37%
(als Differenz)

$C_2H_5 : Mg : B : H : J : \text{Äther} = 1.18 : 1.20 : 1.00 : 4.09 : 0.44 : 0.74$.

Eingedampfte Lösung

Gef.: C_2H_5 10.82% Mg 8.62% B 4.81% H 1.63% J 64.80% Li 3.54% Äther 5.78%
(als Differenz)

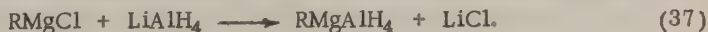
$C_2H_5 : Mg : B : H : J : \text{Äther} = 1.05 : 1.00 : 1.25 : 4.55 : 1.44 : 0.22$.

Eine eindeutige Aussage über den Reaktionsverlauf lässt sich auf Grund der Analysen nicht machen. In beiden Fällen lagen Gemische von Äthyl-magnesiumboranat und Lithiumjodid vor, wobei dahingestellt bleiben muss, inwieweit letzteres komplex gebunden war (vgl. vorangehenden Abschnitt b).

IV. Verhalten von Grignard-Verbindungen $RMgCl$ gegenüber Lithiumalanat $LiAlH_4$

1) Allgemeines

Grignard-Verbindungen vom Typ $RMgCl$ ($R = C_2H_5$) setzen sich mit Lithiumalanat $LiAlH_4$ in analoger Weise wie mit Lithiumboranat $LiBH_4$ (36) unter Bildung von $LiCl$ und Alkyl-magnesium-alanaten um:



Bei der Durchführung obiger Reaktion in Diäthyläther als Lösungsmittel fällt dabei das $LiCl$ quantitativ aus der Lösung aus. Auf eine Durchführung der Reaktion mit $RMgBr$ und $RMgJ$ wurde verzichtet, da hier – in Analogie zu den Umsetzungen von

LiBH_4 mit RMgBr und RMgJ — wegen der Ätherlöslichkeit von LiBr und LiJ keine eindeutigen Ergebnisse zu erwarten waren.

2) Die Verbindung $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgAlH}_4$

Zu einer 2.33 m $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ -Lösung wurde unter Luftabschluss eine 2.06 m ätherische LiAlH_4 -Lösung getropft. Während des Zutropfens erfolgte ein heftiges Aufsieden des Äthers; gleichzeitig fiel ein weisser Niederschlag aus. Die Lösung wurde nach etwa dreitägigem Stehen unter Luftabschluss filtriert und im Vakuum eingedampft. Der abfiltrierte Niederschlag wurde ebenfalls im Vakuum getrocknet. Der Niederschlag und die eingedampfte Lösung wurden analysiert:

Niederschlag

Gef. : C_2H_5 8.99% Mg 7.80% Al 8.57% H 1.27% Cl 49.81% Li 9.08% Äther 14.48%
(als Differenz)

C_2H_5 : Mg : Al : H : Äther = 1.00 : 1.04 : 1.03 : 4.08 : 0.63

Li : Cl = 1.00 : 1.07.

Eingedampfte Lösung

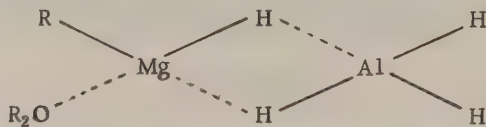
$\text{C}_2\text{H}_5\text{MgAlH}_4 \cdot 1$ Äther MG 158.52

Ber. : C_2H_5 18.33% Mg 15.34% Al 17.02% H 2.55% Äther 46.76%

Gef. : C_2H_5 18.28% Mg 14.52% Al 16.17% H 2.44% Äther 48.59%
(als Differenz)

C_2H_5 : Mg : Al : H : Äther = 1.05 : 1.00 : 1.01 : 4.05 : 1.10.

Aus der Analyse der eingedampften Lösung ergibt sich somit ein Äthyl-magnesium-alanat der Formel $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgAlH}_4 \cdot 1$ Äther:



Der Niederschlag bestand, wie aus der Analyse hervorgeht, aus Lithiumchlorid im Gemisch mit Äthyl-magnesium-alanat (Versuch 54).

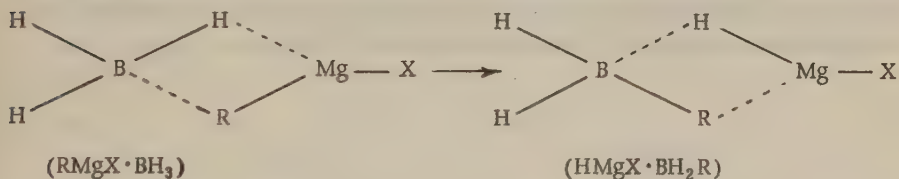
V. Zusammenfassung und Deutung der Ergebnisse von I. - IV.

Zu I. :

Verhalten von Grignard-Verbindungen RMgX gegenüber Diboran (BH₃)₂

Grignard-Verbindungen RMgX (R = C₂H₅; X = Cl, Br, J) reagieren mit Diboran (BH₃)₂ unter Austausch der Alkylreste R gegen Wasserstoff (3). Hierbei entstehen die Grundkörper der Grignard-Verbindungen: HMgCl, HMgBr, HMgJ.

Der Austausch der Alkylreste erfolgt sehr wahrscheinlich über Resonanzbrückenbindungen gemäss:



Da die an Bor gebundenen Alkylgruppen R zum Unterschied von den an Aluminium gebundenen keine Neigung zur Ausbildung von Brückenbindungen besitzen (Boralkyle: monomer; Aluminiumalkyle: dimer), spalten sich die Anlagerungsprodukte von BH₃ an Grignard-Verbindungen RMgX sofort in HMgX und BH₂R (das seinerseits erneut hydrierend wirkt). Die Anlagerungsverbindungen von Borwasserstoff an Grignard-Verbindungen sind deshalb zum Unterschied von den entsprechenden Aluminiumwasserstoff-Addukten nicht fassbar.

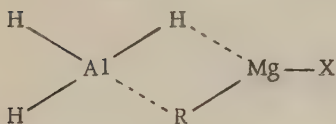
Die hier erstmals rein dargestellten Verbindungen HMgX fügen sich in die kürzlich von P. EHRLICH und Mitarbeitern beschriebenen Verbindungsklassen der Erdalkalihydrid-chloride⁹⁾ (HCaCl, HSrCl, HBaCl), -hydrid-bromide¹⁰⁾ (HCaBr, HSrBr, HBaBr) und -hydrid-jodide¹¹⁾ (HCaJ, HSrJ, HBaJ) ein.

In ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften gleichen die Grignard-Grundkörper weitgehend den bisher bekannten Grignard-Verbindungen. So nimmt die Löslichkeit in Diäthyläther vom HMgCl zum HMgJ hin zu. Beim Erhitzen im Vakuum geben die Grignard-Grundkörper 1 Molekül Äther ab. Bezüglich der chemischen Eigenschaften gleichen die Grignard-Grundkörper HMgX den bisher bekannten Grignard-Verbindungen RMgX in ihrem Additionsvermögen gegenüber polaren Mehrfachbindungen; hierbei gelangt man zu Reduktionsprodukten mit gleicher Kohlenstoffzahl wie die Ausgangsverbindung.

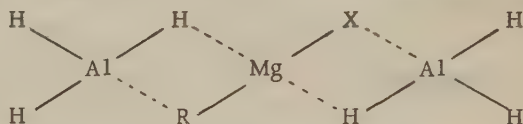
Zu II. :

Verhalten von Grignard-Verbindungen RMgX gegenüber
Aluminiumwasserstoff (AlH₃)_x

Bei der Umsetzung von Grignard-Verbindungen RMgX mit Aluminiumwasserstoff wurde von der Erwartung ausgegangen, dass der dem Borwasserstoff BH₃ homologe Aluminiumwasserstoff AlH₃ mit Grignard-Verbindungen RMgX unter Austausch von Wasserstoff gegen Alkylreste reagiert. Auf Grund dieser Annahme wurde der Aluminiumwasserstoff AlH₃ mit Grignard-Verbindungen RMgX im Molverhältnis RMgX : AlH₃ = 3 : 1 umgesetzt. Hierbei lagert sich, wie festgestellt wurde, 1 AlH₃ an die Grignard-Verbindung RMgX an (a). Zur gleichen Anlagerungsverbindung RMgX·AlH₃ (a) gelangt man auch bei der Umsetzung von Grignard-Verbindungen RMgX mit AlH₃ im Molverhältnis RMgX : AlH₃ = 1 : 1.



(a)



(b)

Um die Additionsfähigkeit von Grignard-Verbindungen RMgX gegenüber weiteren Molekülen AlH₃ zu prüfen, wurden die Verbindungen RMgX mit AlH₃ im Molverhältnis RMgX : AlH₃ = 1 : 3 umgesetzt. Hierbei lagerte sich ein zweites Molekül AlH₃ an die Grignard-Verbindung RMgX an (b).

Im Gegensatz zum homologen Borwasserstoff BH₃ zeigt also der Aluminiumwasserstoff AlH₃ keine Neigung, mit Grignard-Verbindungen RMgX unter Austausch von Wasserstoffatomen gegen Alkylreste R gemäss RMgX·AlH₃ = HMgX·AlH₂R zu reagieren. Eine Reaktion in diesem Sinne lässt sich auch bei erhöhter Temperatur nicht erzwingen. Die Reaktion von Aluminiumwasserstoff AlH₃ mit Grignard-Verbindungen RMgX bleibt bei der Anlagerung von Aluminiumwasserstoff AlH₃ an die Grignard-Verbindung RMgX stehen. Dies erklärt sich aus der Tatsache, dass die an Aluminium gebundenen Alkylgruppen im Gegensatz zu den an Bor gebundenen zur Ausbildung von Resonanzbrückenbindungen neigen (vgl. S. 35) und daher nicht die gleiche Tendenz wie diese zur Lösung der Brückenbindung zeigen.

Zu III. und IV. :

Verhalten von Grignard-Verbindungen RMgX gegenüber Verbindungen
vom Typ LiEH₄ (E = B, Al)

Grignard-Verbindungen RMgX tauschen bei der Umsetzung mit Verbindungen des Typs LiEH₄ (E = B, Al) keine Alkylreste R gegen Wasserstoffatome aus. Offensichtlich sind sowohl die Grignard-Verbindungen RMgX als auch die Verbindungen vom Typ LiEH₄ in Diäthyläther zum Teil ionisiert. Daher entstehen bei der Reaktion von Grignard-Verbindungen RMgX (X = Cl, Br und J) mit LiEH₄ (E = B, Al) Lithiumhalogenid und Alkyl-magnesium-boranat (36) bzw. Alkyl-magnesium-alanat (37). Quantitativ verlaufen die Reaktionen (36) und (37) nur bei Alkyl-magnesium-chloriden RMgCl, weil das in Äther unlösliche Lithiumchlorid laufend aus der Reaktionslösung ausfällt und so aus dem Gleichgewicht entfernt wird.

C. Beschreibung der Versuche

I. Darstellung der Ausgangsstoffe

1) Allgemeines

Die zur Umsetzung benötigten Grignard-Verbindungen C_2H_5MgCl , C_2H_5MgBr und C_2H_5MgJ in Diäthyläther lassen sich ohne Schwierigkeit darstellen¹²⁾. Die Umsetzung von C_2H_5Cl mit Mg-Spänen verläuft in abs. Tetrahydrofuran schneller als in Diäthyläther¹³⁾.

Diboran sowie Lithiumboranat waren aus Lithiumhydrid und Borfluorid-Ätherat zugänglich¹⁴⁾.

Lithiumalanat wurde aus fein vermahlenem Lithiumhydrid und Aluminiumchlorid dargestellt¹⁵⁾. Die Herstellung von ätherischen Aluminiumwasserstoff-Lösungen erfolgte durch Umsetzung von Lithiumalanat mit Aluminiumchlorid in Äther¹⁵⁾.

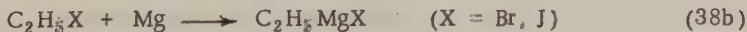
2) Darstellung von C_2H_5MgCl



In einem $\frac{1}{2}$ -Liter-Dreihalskolben mit Quecksilberschluss, Rührer, Rückflusskühler und langem Einleitungsrohr befanden sich 30 g Magnesiumspäne und 250 ml abs. Äther (bzw. Tetrahydrofuran). Aus einer Ampulle wurden ca. 50 g käufliches Chloräthyl langsam verdampft und in die Reaktionslösung unter Erwärmung bis zum schwachen Rückfluss eingeleitet. Der Start der Reaktion erfolgte mittels eines im Reagenzglas zur Reaktion gebrachten Gemisches von CH_3J , Magnesiumspänen und Äther.

Die Gehaltsbestimmung dieser sowie der anderen Grignard-Lösungen erfolgte durch Abpipettieren von 5-10 ml. Nach Hydrolyse der Substanz wurde mit 1 n Salzsäure im Überschuss versetzt (Indikator Methylorange) und die unverbrauchte Säure ($RMgX + HX \longrightarrow MgX_2 + RH$) mit 1 n Natronlauge zurücktitriert.

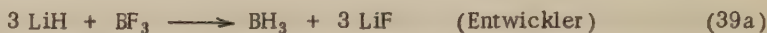
3) Darstellung von C_2H_5MgBr und C_2H_5MgJ



Die Darstellung erfolgte wie unter 2). Zu 250 ml abs. Äther und 30 g Magnesiumspänen wurde Äthylbromid bzw. -jodid langsam zugetropft (1 Mol). Eine Startung erübrigt sich. Nach anfänglichem Erwärmen lief die Reaktion von selbst weiter. Nach Beendigung des Zutropfens wurde noch $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt.

4) Darstellung von LiBH_4

Die Umsetzung von Lithiumhydrid mit Borfluorid-Ätherat erfolgte gemäss:



Ausgangsmaterial: LiH , grobkörnig (von Hans-Heinrich-Hütte GmbH, Langelsheim), wurde in einer Kugelmühle staubfein vermahlen. Das Borfluorid-Ätherat stammte von der BASF, Ludwigshafen.

Als Entwicklungsgefäss für Diboran diente ein 500 ml Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Rückflusskühler. Die Absorption des entwickelten Diborans erfolgte in einem 500 ml Dreihalskolben mit Rührer, Einleitrohr und Rückflusskühler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr.

Arbeitsweise:

Unter kräftigem Rühren wird im Entwickler BF_3 -Ätherat zum LiH -Äther-Gemisch getropft. Nach Beendigung des Zutropfens und Umsetzung der Hauptmenge Diboran im Absorber wird die Apparatur über Nacht stehengelassen und dann der Äther mit dem restlichen Borwasserstoff aus dem Entwickler in den Absorber überdestilliert. — Als Katalysator wurde sowohl im Entwickler als auch im Absorber Borsäureester verwendet.

Die Gehaltsbestimmung der LiBH_4 -Lösungen erfolgte (ebenso wie die Gehaltsbestimmung der LiAlH_4 -Lösungen, vgl. S. 41) durch Messung des bei saurer Hydrolyse gemäss $\text{LiBH}_4 + 4 \text{ HOH} \longrightarrow \text{LiB(OH)}_4 + 4 \text{ H}_2$ entwickelten Wasserstoffs (bei LiAlH_4 erübrigt sich das Ansäuern); z. B.: 10 ml der LiBH_4 -Lösung entwickelten 529 ml H_2 (0° , 760 mm); die Molarität berechnet sich daraus wie folgt:

$$\frac{52900}{4 \times 22400} = 0.59 \text{ m.}$$

5. Darstellung von $(\text{BH}_3)_2$

Die Entwicklung von $(\text{BH}_3)_2$ erfolgte unter den gleichen Bedingungen (39a) wie bei der Darstellung von LiBH_4 . An die Stelle des Absorbers traten die — nach Passieren einer auf -40°C gekühlten Ausfrierfalle — vorgelegten Reaktionslösungen (siehe oben).

6. Darstellung von LiAlH_4 ¹⁵⁾



Apparatur: 2 l - Dreihalskolben, Rührer, Tropftrichter, Rückflusskühler mit Chlorcalciumrohr.

Arbeitsweise: 60 g feinvermahlenes LiH werden in 200 ml abs. Äther aufgeschlämmt. Unter Eiskühlung gibt man zu diesem Gemisch 28 g AlCl_3 , in 70 ml nicht absolutiertem Äther gelöst, in einem Schuss zu. Nach Beendigung der meist stürmischen Reaktion werden noch weitere 180 g AlCl_3 , in absolutem Äther gelöst, tropfenweise hinzugefügt.

Ausbeute: 750 ml 0.93molare LiAlH_4 -Lösung; durch Übergießen der in der Hauptsache aus Lithiumchlorid bestehenden Rückstände mit 500 ml abs. Äther wurden noch weitere 500 ml einer 0.59molaren LiAlH_4 -Lösung erhalten.

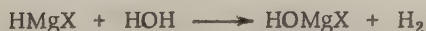
7. Darstellung von $(\text{AlH}_3)_x$ ¹⁶⁾



Zur Darstellung von Aluminiumwasserstoff in Äther wurde eine LiAlH_4 -Lösung mit einer abs. ätherischen AlCl_3 -Lösung gemäss Gl. (41) umgesetzt. Der dabei ausfallende LiCl-Niederschlag wurde abzentrifugiert; die überstehende AlH_3 -Lösung wurde unter Luftabschluss abdekantiert und sofort weiterverwendet. Die Gehaltsbestimmung erfolgte durch Messung der bei der Hydrolyse entwickelten Wasserstoffmenge.

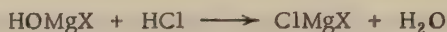
8. Analyse der Grignard-Grundkörper HMgX

Zur Analyse der sich bei der Einwirkung von Diboran auf die Grignard-Lösungen ausscheidenden HMgX -Verbindungen wurden die unter Luftabschluss abfiltrierten, mehrmals mit Äther ausgewaschenen und im Hochvakuum unter Erwärmung mit dem Fön getrockneten Substanzproben durch tropfenweises Versetzen mit Wasser gemäss



hydrolysiert. Der hierbei entwickelte Wasserstoff wurde nach Passieren dreier mit flüssiger Luft gekühlter Fallen in einer pneumatischen Wanne über Wasser (Abzug der Wasserdampfension) aufgefangen. Zur Absorption von Äthan wurde eine Falle mit Kieselgur gefüllt. —

Zur Bestimmung von Magnesium und Halogen wurden die Grignard-Grundkörper per hydrolysiert. Eine Probe wurde mit einem vorgegebenen Überschuss an n/10 HCl versetzt und die bei der Reaktion



nicht verbrauchte Salzsäure mit n/10 NaOH (Methylorange als Indikator) zurück-titriert (Magnesium). In einer zweiten Probe wurde das Halogen nach Volhard titriert.

II Darstellung der Grignard-Grundkörper HMgX

1. Die Verbindung $\text{HMgCl} \cdot 2 \text{ THF}$

Versuch 1. Einwirkung von BH_3 auf $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ -Lösung.

Zur Darstellung von $\text{HMgCl} \cdot 2 \text{ THF}$ sowie der anderen Grignard-Grundkörper wurde folgende Apparatur verwendet:

In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rührer und Rückflusskühler wurde Diboran gemäss Gl. (39a) entwickelt. Die Grignard-Lösung befand sich in einer Falle mit langem Einleitrohr. Das Diboran wurde nach Passieren einer Ausfrier-falle für Äther direkt in die Grignard-Lösung eingeleitet.

Zur Darstellung von $\text{HMgCl} \cdot 2 \text{ THF}$ wurde in 55 ml einer 4 m tetrahydrofuranischen $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ -Lösung bei -25°C überschüssiges Diboran (aus 20 g LiH und 100 ml BF_3 -Ätherat) eingeleitet, wobei ein feiner Niederschlag ausfiel, der sich bei Zusatz von etwa 10 Vol. % abs. Petroläther (Sdp. $50-65^\circ\text{C}$) vermehrte.

Eine zu starke Kühlung der Grignard-Lösung während der Reaktion ist zu vermeiden, weil sonst die Grignard-Verbindung aus der Lösung auskristallisieren kann.

Die Analyse der mehrmals mit Petroläther ausgewaschenen Substanz hatte folgendes Ergebnis:

Substanzeinwaage

430.5 mg

324.3 mg

417.8 mg

Hydrolysenergebnis

H: Entwicklung von 49.4 ml H_2 (0° , 760 mm)

Mg: Verbrauch von 15.60 ml n/10 HCl

Cl: Verbrauch von 20.40 ml n/10 AgNO_3

Die aus diesen Werten errechneten Prozentgehalte an H, Mg und Cl (vgl. S. 4) beweisen das Vorhandensein eines Di-tetrahydrofuranats der Formel $\text{HMgCl} \cdot 2 \text{ THF}$ (M ber. : 205.00). Die Ausbeute an Reinsubstanz betrug rund 45%, bezogen auf die angewandte Grignard-Verbindung.

Nach Umfällen der Substanz aus tetrahydrofuranischer Lösung mittels Petroläthers ergaben sich die gleichen Analysenwerte (vgl. Prozentgehalte auf S.4).

Substanzeinwaage

Hydrolysenergebnis

507.1 mg	H: Entwicklung von 58.2 ml H_2 (0° , 760 mm)
389.6 mg	Mg: Verbrauch von 18.88 ml n/10 HCl
376.2 mg	Cl: Verbrauch von 18.24 ml n/10 $AgNO_3$

2. Die Verbindung $HMgCl \cdot 2$ Äther

Versuch 2: Kürzere Einwirkung von BH_3 auf konzentrierte C_2H_5MgCl -Lösung

In 30 ml einer 3.5 m ätherischen C_2H_5MgCl -Lösung wurde in raschem Strom Diboran eingeleitet (aus 15 g LiH und 75 ml BF_3 -Ätherat). Nachdem der Kolbeninhalt nach halbstündiger Einleitungsdauer zum grossen Teil kristallisiert war, wurde die Kristallmasse zweimal mit Äther aufgeschlämmt und der überstehende Äther abdekantiert. Hierauf wurde das Reaktionsprodukt unter Erwärmung mit dem Fön getrocknet (Ölpumpenvakuum).

Substanzeinwaage

Hydrolysenergebnis

467.5 mg	H: Entwicklung von 35.8 ml H_2 (0° , 760 mm)
217.4 mg	Mg: Verbrauch von 9.9 ml n/10 HCl
225.6 mg	Cl: Verbrauch von 11.2 ml n/10 $AgNO_3$
217.4 mg	B: Verbrauch von 0.1 ml n/10 NaOH (nach Neutralisation und Versetzen mit Mannit, Ind. Bromthymolblau)

Vgl. S.4.Ergebnis: $HMgCl$, verunreinigt.

Versuch 3: Längere Einwirkung von BH_3 auf verdünnte C_2H_5MgCl -Lösung

In 30 ml einer 1.2 m C_2H_5MgCl -Lösung wurde 4 Stunden lang Diboran entwickelt aus 25 g LiH und 125 ml BF_3 -Ätherat) unter Kühlung (Kühlbad, $-25^\circ C$) eingeleitet. Der ausgefallene Niederschlag wurde abzentrifugiert und getrocknet.

Substanzeinwaage

Hydrolysenergebnis

397.8 mg	H: Entwicklung von 116.7 ml H_2 (0° , 760 mm)
236.7 mg	Mg: Verbrauch von 10.40 ml n/10 HCl
169.2 mg	Cl: Verbrauch von 7.75 ml n/10 $AgNO_3$
236.7 mg	B: Verbrauch von 6.12 ml n/10 NaOH (nach Neutralisation und Zusatz von Mannit, Ind. Bromthymolblau)

Vgl. S.5.Ergebnis: $HMgCl$, das bereits einen beträchtlichen Teil BH_3 angelagert

Versuch 4: Einwirkung von BH_3 auf $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ -Lösung im Molverhältnis 1 : 1

12.9 ml 2.93 m $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ -Lösung wurden bei Zimmertemperatur unter Stickstoff mit 100 ml 0.38 m BH_3 -Lösung tropfenweise versetzt (Molverhältnis $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl} : \text{BH}_3 = 1 : 1$).

Die getrockneten Kristalle zeigten – offenbar wegen ihrer feinen Verteilung – grosse Zersetzlichkeit, so dass nur das Atomverhältnis in dem noch ätherfeuchten Produkt bestimmt wurde. Vgl. S. 5. Ergebnis: HMgCl in sehr luftempfindlicher Form.

Versuch 5: Kürzere Einwirkung von BH_3 auf verdünnte $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ -Lösung

In 55 ml einer 1.05 m Äthyl-magnesium-chlorid-Lösung wurde 20 Minuten lang unter Kühlung (Kühlbad von -25°C) Diboran (aus 12 g LiH und 55 ml BF_3 -Ätherat) eingeleitet. Die Analyse der ausgefallenen Kristalle (nach Zentrifugieren und Trocknen) hatte folgendes Ergebnis:

Substanzeinwaage

Hydrolysenergebnis

382.2 mg	H: Entwicklung von 37.25 ml H_2 (0° , 760 mm)
120.0 mg	Mg: Verbrauch von 5.68 ml n/10 HCl
124.7 mg	Cl: Verbrauch von 6.06 ml n/10 AgNO_3
120.0 mg	B: Verbrauch von 0.23 ml n/10 NaOH (nach Neutralisation und Zusatz von Mannit, Ind. Bromthymolblau)

Die aus diesen Werten berechneten Prozentgehalte an H, Mg und Cl beweisen das Vorhandensein eines $\text{HMgCl} \cdot 2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Vgl. S. 6.

3. Die Verbindung $\text{HMgBr} \cdot 2$ Äther

Versuch 6: Einwirkung von BH_3 auf $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ -Lösung

Zur Darstellung wurde in 50 ml einer 4 m ätherischen $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ -Lösung bei -25°C überschüssiges Diboran (aus 20 g LiH und 100 ml BF_3 -Ätherat) eingeleitet, wobei sich ein feinkristalliner Niederschlag ausschied, dessen H-, Mg- und Br-Gehalt nach mehrmaligem Auswaschen der Substanz mit Äther einem Diätherat der Formel $\text{HMgBr} \cdot 2$ Äther (M ber. : 253.49) entsprach (vgl. Prozentzahlen auf S. 6).

Substanzeinwaage

Hydrolysenergebnis

487.4 mg	H: Entwicklung von 43.7 ml H_2 (0° , 760 mm)
523.6 mg	Mg: Verbrauch von 20.59 ml n/10 HCl
462.8 mg	Cl: Verbrauch von 18.47 ml n/10 AgNO_3

Die Ausbeute betrug ca. 55%, bezogen auf die angewandte Grignard-Verbindung.

4. Die Verbindung $\text{HMgJ} \cdot 2 \text{ Äther}$

Versuch 7: Einwirkung von BH_3 auf $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$ -Lösung

Zur Darstellung von HMgJ wurden in 60 ml einer 6 m ätherischen $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$ -Lösung bei -25°C (Kühlbad) überschüssiges Diboran eingeleitet, wobei sich ein farbloser, feinkristalliner Niederschlag ausschied, der nach dem Auswaschen mit Äther folgende Analysenwerte ergab:

Substanzeinwaage

Hydrolysenergebnis

732.6 mg

H: Entwicklung von 56.7 ml H_2 (0° , 760 mm)

532.3 mg

Mg: Verbrauch von 17.50 ml n/10 HCl

549.6 mg

J: Verbrauch von 18.41 ml n/10 AgNO_3

Die hieraus berechneten Prozentgehalte an H, Mg und J (vgl. S. 7) entsprechen einem Diätherat der Formel $\text{HMgJ} \cdot 2 \text{ Äther}$ (M ber. : 300.49). Die Ausbeute an Reinsubstanz betrug ca. 55%, bezogen auf die angewandte Grignard-Verbindung.

5. Physikalische Eigenschaften der Grignard-Grundkörper HMgX

a) Löslichkeiten der Grignard-Grundkörper

Versuch 8: Löslichkeiten der Grignard-Grundkörper

$\text{HMgCl} \cdot 2 \text{ Äther}$, $\text{HMgBr} \cdot 2 \text{ Äther}$, $\text{HMgJ} \cdot 2 \text{ Äther}$, $\text{HMgCl} \cdot 2 \text{ THF}$

Die angegebenen Werte beziehen sich auf die Hydrolysenergebnisse gesättigter Lösungen bei 18°C .

$\text{HMgCl} \cdot 2 \text{ Äther}$

Löslichkeit: 19.5 mmol/l Äther

20 ml verbrauchten 3.92 ml n/10 H_2SO_4

19.60 mmol/l

20 ml verbrauchten 3.93 ml n/10 AgNO_3

19.65 mmol/l

200 ml entwickelten 86.30 ml H_2 (0° , 760 mm)

19.25 mmol/l

(3.85 mmol)

$\text{HMgBr} \cdot 2 \text{ Äther}$

Löslichkeit: 77.3 mmol/l Äther

10 ml verbrauchten 7.76 ml n/10 H_2SO_4

77.6 mmol/l

10 ml verbrauchten 7.74 ml n/10 AgNO_3

77.4 mmol/l

100 ml entwickelten 172.6 ml H_2 (0° , 760 mm)

77.0 mmol/l

HMgJ·2 Äther

Löslichkeit: 2. 50 Mol/l Äther

5 ml verbrauchten 125. 1 ml n/10 H ₂ SO ₄	2. 52 Mol/l
5 ml verbrauchten 124. 3 ml n/10 AgNO ₃	2. 49 Mol/l
10 ml entwickelten 560. 0 ml H ₂ (0°, 760 mm)	2. 50 Mol/l
(24. 99 mmol)	

HMgCl·2 THF

Löslichkeit: 1. 36 Mol/l THF

5 ml verbrauchten 67. 60 ml n/10 H ₂ SO ₄	1. 35 Mol/l
5 ml verbrauchten 67. 52 ml n/10 AgNO ₃	1. 35 Mol/l
5 ml entwickelten 153. 8 ml H ₂ (0°, 760 mm)	1. 37 Mol/l

Vgl. S. 7.

b) Thermisches Verhalten der Grignard-Grundkörper

Versuch 9: Thermisches Verhalten von HMgCl·2 Äther

Die Verbindung HMgCl·2 Äther wurde im Ölpumpenvakuum ca. 1 Stunde lang auf 230°C (Ölbad) erhitzt. Dabei gab die Substanz 1 Mol Äther ab unter Bildung eines Monoätherates HMgCl·1 Äther (M ber. : 134. 91):

Substanzeinwaage

Hydrolysenergebnis

556. 2 mg	H: Entwicklung von 92. 8 ml H ₂ (0°, 760 mm)
257. 1 mg	Mg: Verbrauch von 19. 28 ml n/10 HCl
190. 2 mg	Cl: Verbrauch von 14. 27 ml n/10 AgNO ₃

Vgl. S. 8.

Versuch 10: Thermisches Verhalten von HMgBr·2 Äther

Die Verbindung HMgBr·2 Äther wurde im Ölpumpenvakuum auf 230°C (Ölbad) ca. 1 Stunde lang erhitzt. Dabei gab die Substanz ein Mol Äther ab unter Bildung eines Monoätherates HMgBr·1 Äther (M ber. : 179. 37):

Substanzeinwaage

Hydrolysenergebnis

543. 7 mg	H: Entwicklung von 68. 7 ml H ₂ (0°, 760 mm)
226. 8 mg	Mg: Verbrauch von 12. 94 ml n/10 H ₂ SO ₄
235. 7 mg	Br: Verbrauch von 13. 22 ml n/10 AgNO ₃

Vgl. S. 8

Versuch 11: Thermisches Verhalten von HMgJ·2 Äther

Erhitzt man die Verbindung HMgJ·2 Äther ca. 1 Stunde lang auf 230°C (Ölbadtemperatur) im Ölpumpenvakuum, so gibt die Substanz ein Mol Äther ab unter Bildung eines Monoätherates HMgJ·1 Äther (M ber. : 226.36):

Substanzeinwaage

683.9 mg

481.3 mg

326.1 mg

Hydrolysenergebnis

H: Entwicklung von 65.4 ml H₂ (0°, 760 mm)

Mg: Verbrauch von 21.22 ml n/10 HCl

J: Verbrauch von 14.51 ml n/10 AgNO₃

Vgl. S.8.

6. Reduktionswirkung der Grignard-Grundkörper HMgX

a) Reduktionsversuche mit HMgCl

Versuch 12: Reduktion von n-Butyraldehyd mit HMgCl

In einem 500 ml-Dreihalskolben mit Rührer, Quecksilberschluss, Tropftrichter und Rückflusskühler samt Chlorcalciumrohr befand sich eine Aufschlämmung von $\frac{1}{2}$ Mol HMgCl in 200 ml abs. Äther. Hierzu wurden 13 g n-Butyraldehyd ($\frac{1}{6}$ Mol), mit 20 ml abs. Äther verdünnt, getropft.

Nach Beendigung der heftigen Reaktion wurde noch 2 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Anschliessend wurde durch vorsichtiges Zugabe von Wasser, unter gleichzeitiger Kühlung des Reaktionskolbens mit Eis, hydrolysiert. Das ausgefallene Magnesiumhydroxyd wurde mit verdünnter Schwefelsäure in Lösung gebracht. Dabei trennten sich die wässrige und die ätherische Schicht. Die beiden Phasen wurden im Scheidetrichter getrennt; die wässrige Phase wurde noch mehrmals mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge wurden mit wenig Natriumbicarbonat-Lösung geschüttelt und anschliessend über geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers auf dem Wasserbad wurde das Reaktionsprodukt destilliert. Bei 114-116°C gingen 7 g einer farblosen Flüssigkeit über, die als n-Butanol identifiziert werden konnten: 3,5-Dinitrobenzoat, Schmelzpunkt 65°C (Literatur: 65°C). Vgl. S. 9.

In analoger Weise erfolgte die Aufarbeitung der übrigen Reduktionsversuche (Versuche 13-41).

Über die Identifikation organischer Verbindungen vgl. ¹⁷⁾.

Versuch 13: Reduktion von Benzaldehyd mit HMgCl

Zu einer Aufschlammung von HMgCl ($\frac{1}{3}$ Mol) in 200 ml abs. Äther wurden unter starkem Rühren 11 ml frisch destillierter Benzaldehyd, mit 20 ml abs. Äther verdünnt, zugetropft. Die Menge des Benzaldehyds (ca. $\frac{1}{10}$ Mol) war so bemessen, dass das HMgCl im Überschuss war. Bei der Hydrolyse fand noch Wasserstoffentwicklung (von überschüssigem HMgCl) und Erwärmung statt. Das ausgefallene Magnesiumhydroxyd wurde durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure in Lösung gebracht. In der ätherischen Schicht blieb noch feste, weisse Substanz suspendiert. Die Hydrolyse wurde deshalb durch $\frac{1}{2}$ stündiges Kochen am Rückflusskühler vervollständigt, wobei sich die ätherische Schicht klärte. Das Reaktionsprodukt wurde bei 90-100°C/12 mm destilliert. Hierbei wurden 8 ml einer farblosen Flüssigkeit erhalten. Die Identifikation als Benzylalkohol erfolgte durch Überführung in das 3,5-Dinitrobenzoat, Schmelzpunkt 112°C (Literatur: 112°C). Vgl. S. 9.

Versuch 14: Reduktion von Methyläthylketon mit HMgCl

Zu einer Aufschlammung von HMgCl ($\frac{1}{2}$ Mol) in 200 ml abs. Äther wurden 17.3 g Methyläthylketon ($\frac{1}{4}$ Mol), mit 25 ml abs. Äther verdünnt, getropft. Nach der Hydrolyse wurde das Reaktionsprodukt bei 90-105°C als farblose Flüssigkeit destilliert. Diese wurde rektifiziert und die Fraktion zwischen 95 und 98°C (sec. Butanol) gesammelt.

Zur Identifikation des Reaktionsproduktes wurde das Phenylurethan der Fraktion 95-98°C dargestellt. Nach Umkristallisieren aus Petroläther hatte das Phenylurethan einen Schmelzpunkt von 63°C (Literatur: 64°C). Die Ausbeute betrug 13 g sec. Butanol. Vgl. S. 10.

Versuch 15: Reduktion von Benzoesäureäthylester mit HMgCl

Zu einer Aufschlammung von HMgCl ($\frac{1}{4}$ Mol) in 200 ml abs. Äther wurden unter Rühren 13 ml Benzoesäureäthylester ($\frac{1}{11}$ Mol), mit 40 ml abs. Äther verdünnt, getropft. Nach der Hydrolyse, bei der noch Wasserstoffentwicklung auftrat, wurde wie üblich aufgearbeitet. Im Natriumbicarbonatextrakt der vereinten Ätherauszüge wurde keine Benzoesäure gefunden. Das Reaktionsprodukt wurde destilliert. Nach geringem Vorlauf destillierte bei 87-91°C und 12 mm Hg eine farblose Flüssigkeit über. Mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid wurde ein Benzoat vom Schmelzpunkt 112°C (Literatur: 112°C) erhalten: Benzylalkohol. Vgl. S. 10.

Versuch 16: Reduktion von Buttersäureäthylester mit HMgCl

Zu einer Aufschlammung von HMgCl ($\frac{1}{3}$ Mol) in 200 ml abs. Äther wurden 13.5 g Buttersäureäthylester ($\frac{1}{10}$ Mol), mit 20 ml abs. Äther verdünnt, getropft. Nach dreistündigem Erhitzen am Rückflusskühler wurde hydrolysiert. Das Reduktionsprodukt wurde über eine Mikrokolonne fraktioniert:

Fraktion 1) von 73-83°C bestand aus Äthanol, z. T. noch im Gemisch mit etwas Wasser; die Identifikation erfolgte als 3,5-Dinitrobenzoat vom Schmelzpunkt 93°C (Literatur: 93°C). Gesamtmenge 6 ml.

Fraktion 2) von 90-115°C. Gesamtmenge 1 ml. Mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid wurde ein Benzoat vom Schmelzpunkt 65°C erhalten (Literatur 65°C): Butanol.

Fraktion 3). Die Hauptmenge des Butanols (Kp. 117°C) destillierte bei 115-120°C (4 ml); der Nachweis erfolgte als 3,5-Dinitrobenzoat vom Schmelzpunkt 65°C.

Fraktion 4) 145-195°, Gesamtmenge 3 ml; höhersiedende Kondensationsprodukte. Als Kondensationsprodukt des Buttersäureäthylesters wird in ⁷⁾ Butyryl-buttersäure-äthylester, Sp. 102-105°C/12 mm, angegeben, was dem letztgenannten Siedebereich etwa entspricht. Vgl. S. 11.

Versuch 17: Reduktion von Benzoesäureanhydrid mit H₂MgCl

Eine Lösung von 11 g Benzoesäureanhydrid ($\frac{1}{20}$ Mol) in 50 ml abs. Äther wurde unter starkem Rühren zu einer H₂MgCl-Aufschlämmung ($\frac{1}{5}$ Mol) in 200 ml abs. Äther getropft. Nach dreistündigem Erhitzen am Rückflusskühler wurde hydrolysiert. Beim Ansäuern der Hydrolysenlösung blieb etwas Benzoesäure ungelöst. In den Bicarbonatextrakten der vereinten Ätherauszüge liess sich Benzoesäure in beträchtlicher Menge ausfällen. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes bei 12 mm Hg wurden zwischen 95 und 100°C 3.5 g einer farblosen Flüssigkeit erhalten. Die Umsetzung mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid ergab ein Benzoat vom Schmelzpunkt 112°C (Literatur 112°C): Benzylalkohol.

Eine grössere Menge des Destillats lieferte mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin einen geringen Niederschlag, der ohne weitere Reinigung einen Schmelzpunkt von 231°C hatte (das Phenylhydrazon des Benzaldehyds hat nach der Literatur einen Schmelzpunkt von 237°C). Die Fraktion von 95-100°C/12 mm bestand also aus Benzylalkohol, dem sehr wenig Benzaldehyd beigemengt war.

Nach dieser Fraktion stieg das Thermometer rasch auf 130-135°C und dann langsam auf 160°C/12 mm. Im Destillat wurde ein Gemisch von Benzoesäure mit wenig Benzylalkohol gefunden. Die Menge dieser sowie aus den Bikarbonatextrakten ausgefallenen Benzoesäure betrug ca. 4 g; sie wurde nach Umkristallisieren in Wasser identifiziert (Schmelzpunkt 121°C). Mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid wurde aus der Fraktion 130-165°C/12 mm ein Benzoat vom Schmelzpunkt 112°C gewonnen, was die Anwesenheit von Benzylalkohol in der Benzoesäure beweist.

In Bezug auf Gl. (13) betrug die Ausbeute an Benzylalkohol 66% der Theorie. Der Benzylalkohol, welcher der überdestillierenden Benzoesäure anhaftete, blieb bei dieser Berechnung unberücksichtigt. Vgl. S. 11/12.

Versuch 18: Umsetzung von Natriumbenzoat mit HMgCl

Zu einer Aufschlammung von HMgCl ($\frac{1}{10}$ Mol) in 100 ml abs. Äther wurden 8 g Natriumbenzoat ($\frac{1}{8}$ Mol) gegeben. Nach der Zugabe wurde 3 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Eine Reaktion trat nicht ein. Nach der Hydrolyse, die unter starker Wärmeentwicklung vor sich ging, wurde das Natriumbenzoat in Form von Benzoesäure zurückgewonnen. Vgl. S. 13.

Versuch 19: Reduktion von Benzoylchlorid mit HMgCl

Zu einer Aufschlammung von HMgCl ($\frac{1}{2}$ Mol) in 200 ml abs. Äther wurden unter Rühren 28 g Benzoylchlorid ($\frac{1}{5}$ Mol), mit 30 ml abs. Äther verdünnt, getropft. Unter Erwärmung reagierte das HMgCl mit dem Säurechlorid. Nach der Hydrolyse wurde das Reaktionsprodukt bei 90-95°C/12 mm destilliert. Hierbei wurden 17.5 g einer farblosen Flüssigkeit erhalten. Die Identifikation erfolgte als 3,5-Dinitrobenzoat vom Schmelzpunkt 112°C: Benzylalkohol. Vgl. S. 13.

Versuch 20: Reduktion von Buttersäurechlorid mit HMgCl

Zu einer Aufschlammung von HMgCl ($\frac{1}{2}$ Mol) in 200 ml abs. Äther wurden unter Rühren 21 g Buttersäurechlorid ($\frac{1}{5}$ Mol) getropft. Nachdem noch einige Zeit am Rückflusskühler erhitzt worden war, wurde hydrolysiert. Das Reaktionsprodukt wurde bei normalem Druck destilliert. Bei 115-117°C gingen 7 g n-Butanol über. Die Identifizierung erfolgte als 3,5-Dinitrobenzoat vom Schmelzpunkt 65°C. Vgl. S.13/14.

Versuch 21: Reduktion von Benzonitril mit HMgCl

Zu einer Aufschlammung von HMgCl ($\frac{1}{2}$ Mol) in 400 ml abs. Äther wurden unter starkem Rühren 22 ml Benzonitril ($\frac{1}{5}$ Mol), in 40 ml abs. Äther gelöst, getropft. Dabei war nur eine schwache Erwärmung zu beobachten. Das Reaktionsgemisch wurde 8 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Herausgenommene Proben reagierten bei der Hydrolyse unter Wasserstoffentwicklung, ein Beweis für überschüssiges HMgCl.

Beim Ansäuern der Hydrolysenlösung mit verdünnter Schwefelsäure bildete sich zwischen der wässrigen und der ätherischen Phase ein fester, weisser, feinkristalliner Körper, der sich auch in der Hitze und bei längerem Kochen in keiner der beiden Phasen löste. Dieser unlösliche Niederschlag wurde abfiltriert, mit wenig Wasser und dann mit etwas Äther ausgewaschen und getrocknet. Die Menge des Niederschlags betrug 2 g. Durch Kochen mit konz. Natronlauge wurde aus ihm Benzylamin in Freiheit gesetzt. Ferner konnte Sulfat nachgewiesen werden. Der Niederschlag bestand somit aus schwefelsaurem Benzylamin.

In den Natriumbicarbonatextrakten der vereinten Ätherauszüge wurde keine Benzoesäure gefunden.

Die ätherische Phase enthielt, nach Abdestillieren des Äthers auf dem Wasserbad, 6.5 g einer leicht gelblichen Flüssigkeit vom Siedepunkt $71-80^{\circ}\text{C}/12\text{ mmHg}$. Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin wurde ein eigelbes Hydrazon erhalten, Schmelzpunkt 234°C . Dieses 2,4-Dinitrophenylhydrazon entsprach vollkommen dem des Benzaldehyds (Literatur: 237°C). Der Mischschmelzpunkt beider Derivate war ohne Depression.

Die bei der Hydrolyse angefallene wässrige Phase wurde mit einem Überschuss von wässriger Kalilauge versetzt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Nachdem insgesamt über 2 Liter Destillat übergegangen waren, ging immer noch eine flüchtige organische Base über. Auf ihre quantitative Abtrennung wurde verzichtet. Die Wasserdampfdestillate wurden viermal mit Äther extrahiert. Die vereinten Ätherauszüge wurden über KOH getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers gingen unter normalem Druck bei $180-185^{\circ}\text{C}$ 8.5 g einer basischen, farblosen Flüssigkeit über. Diese Flüssigkeit wurde zur Identifikation benzooyliert. Dabei wurde ein Benzoylderivat vom Schmelzpunkt 105°C erhalten (Literaturangaben: Benzylamin, Sp. 185°C ; Benzoylderivat, Schmelzpunkt 105°C). Somit war die Flüssigkeit als Benzylamin identifiziert. Ein weiteres Gramm Benzylamin lag in Form des Sulfats vor. In den Wasserdampfdestillaten, aus denen die Hauptmenge des Benzylamins mit Äther extrahiert worden war, wurden durch Titration noch weitere 3.5 g Benzylamin festgestellt. Vgl. S. 14.

b) Reduktionsversuche mit HMgBr

Versuch 22: Reduktion von n-Butyraldehyd mit HMgBr

Zu einer Aufschlammung von HMgBr ($\frac{1}{2}\text{ Mol}$) in 200 ml abs. Äther wurden 14 g n-Butyraldehyd ($\frac{1}{5}\text{ Mol}$), mit 40 ml abs. Äther verdünnt, getropft. Dabei trat eine heftige Reaktion ein. Nach der Hydrolyse wurde das Reaktionsprodukt bei normalem Druck destilliert. Bei $114-116^{\circ}\text{C}$ gingen 7.5 g einer farblosen Flüssigkeit über. Die Identifizierung als n-Butanol erfolgte durch Überführung in das 3,5-Dinitrobenzoat vom Schmelzpunkt 65°C . Vgl. S. 15.

Versuch 23: Reduktion von Benzaldehyd mit HMgBr

Zu einer Suspension von HMgBr ($\frac{1}{3}\text{ Mol}$) in 200 ml abs. Äther wurden unter starkem Rühren 27 g Benzaldehyd ($\frac{1}{4}\text{ Mol}$), mit 40 ml abs. Äther verdünnt, getropft. Unter Aufsieden und schwacher Gelbfärbung trat die Reaktion ein. Nach der Hydrolyse, bei der noch geringe Wasserstoffentwicklung stattfand, wurde das Reaktionsprodukt im Wasserstrahlvakuum destilliert. Hierbei gingen bei $94-100^{\circ}\text{C}$ 18.5 g einer farblosen Flüssigkeit über (Benzylalkohol, Sp. unter Normaldruck 202°C).

Die Identifikation als Benzylalkohol erfolgte durch Überführung in das 3,5-Dinitrobenzoat vom Schmelzpunkt 112°C . Vgl. S. 15.

Versuch 24: Reduktion von Methyläthylketon mit HMgBr

Zu einer Aufschlammung von HMgBr ($\frac{1}{3}$ Mol) in 200 ml abs. Äther wurden 18 g Methyläthylketon ($\frac{1}{4}$ Mol), mit 40 ml abs. Äther verdünnt, getropft. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde hydrolysiert, wobei sich noch Wasserstoff entwickelte. Die Destillation des Reaktionsproduktes in einer Mikrokolonne bei normalem Druck ergab 14.5 g sec. Butanol, Siedepunkt $96-99^{\circ}\text{C}$. Phenylurethan, Schmelzpunkt 64°C . Vgl. S. 16.

Versuch 25: Umsetzung von Benzoesäureäthylester mit HMgBr

Zu einer Aufschlammung von HMgBr ($\frac{1}{4}$ Mol) in 150 ml abs. Äther wurde eine Lösung von 13 ml Benzoesäureäthylester ($\frac{1}{11}$ Mol) in 30 ml abs. Äther unter starkem Rühren zugetropft. Obwohl nach etwa 10 Minuten Erwärmen auf dem Wasserbad das mikrokristalline HMgBr verschwand, unter gleichzeitiger Bildung einer zweiten, unteren Schicht – analog den übrigen Additionsreaktionen des HMgBr an polare Doppelbindungen –, wurde bei der Hydrolyse, die unter starker Wasserstoffentwicklung stattfand, der unveränderte Benzoesäureäthylester zurückgewonnen. Bei $90-100^{\circ}\text{C}/12$ mm Hg wurde der Ester als farblose, klare Flüssigkeit destilliert. Mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid gab die Flüssigkeit kein Benzoat. Durch Verseifung zu Benzoesäure konnte sie als unverändertes Ausgangsmaterial identifiziert werden. Die Rückgewinnung des Esters war nahezu quantitativ. (Vgl. S. 16)

Der beschriebene Versuch wurde noch zweimal mit einem grösseren Überschuss an HMgBr durchgeführt. Dabei wurden die gleichen Beobachtungen gemacht. Auch längeres Erhitzen auf dem Wasserbad (3 Stunden) konnte keine Reaktion unter Bildung von Benzylalkohol erzwingen.

Versuch 26: Umsetzung von Buttersäureäthylester mit HMgBr

Zu einer Aufschlammung von HMgBr ($\frac{1}{2}$ Mol) in 200 ml abs. Äther wurden 23 g Buttersäureäthylester ($\frac{1}{5}$ Mol), mit 40 ml abs. Äther verdünnt, getropft. Dabei trat eine schwache Erwärmung ein. Nach 10 Minuten bildete sich eine zweite, untere Schicht, wobei die HMgBr-Suspension verschwand. Anschliessend wurde noch 2 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Nach der Hydrolyse wurde das Reaktionsprodukt destilliert. Dabei wurde das Ausgangsmaterial bzw. Hydrolysenprodukte des Esters zurückerhalten:

Fraktion I $68-90^{\circ}\text{C}$.

Fraktion II $94-112^{\circ}\text{C}$.

Bei der Identifizierung der Reaktionsprodukte mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid konnten sowohl in Fraktion I als auch in Fraktion II nur Benzoate vom Schmelzpunkt 93°C erhalten werden (Äthanol). Dies deutet darauf hin, dass sich bei der Reaktion nur ein lockeres Additionsprodukt des HMgBr an den Buttersäureäthylester bildete, das bei der Hydrolyse wieder rückläufig gespalten wurde. Die Derivate vom Schmelzpunkt 93°C sind Äthanol-Benzoate des bei der Hydrolyse zum Teil verseiften Buttersäureäthylesters. Vgl. S. 16.

Versuch 27: Umsetzung von Benzoesäureanhydrid mit HMgBr

Zu einer Aufschlämmung von HMgBr ($\frac{1}{2}$ Mol) in 200 ml abs. Äther wurde unter starkem Rühren eine Lösung von 11 g Benzoesäureanhydrid ($\frac{1}{10}$ Mol) in 50 ml abs. Äther getropft. Nach Zugabe des Anhydrids ballte sich das HMgBr augenblicklich zu einem voluminösen, festen Niederschlag zusammen. Eine Erwärmung trat nicht auf. Anschliessend wurde 3 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde ging der Niederschlag in eine viskose, schwere Flüssigkeit über.

Bei der Hydrolyse trat stürmische Wasserstoffentwicklung und starke Erwärmung ein. Nach dem Ansäuern wurde noch kurze Zeit gekocht. Den vereinten Ätherauszügen wurde die gelöste Benzoesäure durch Ausschütteln mit konz. Natriumbicarbonatlösung entzogen. Nach dem Abdestillieren des Äthers verblieb ein fester Rückstand. Dieser konnte durch Erwärmen mit Dimethylanilin und wasserfreiem Zinkchlorid in den Farbstoff Malachitgrün überführt werden¹⁸⁾. Dadurch wurde der Rückstand als unverändertes Ausgangsmaterial, Benzoesäureanhydrid, identifiziert.

Ergebnis: Die Additionsprodukte von HMgBr an Benzoesäureäthylester (Versuch 25), Buttersäureäthylester (Versuch 26) und Benzoesäureanhydrid sind labiler Natur. Sie werden beim Hydrolysieren in die unveränderte organische Verbindung, Wasserstoff und MgBrOH gespalten. Vgl. S. 16.

Versuch 28: Reduktion von Natriumbenzoat mit HMgBr

Zu einer Aufschlämmung von HMgBr ($\frac{1}{10}$ Mol) in 200 ml abs. Äther wurde unter starkem Rühren festes Natriumbenzoat (8 g, $\frac{1}{18}$ Mol) eingetragen. Es trat nur eine geringe Erwärmung ein. Nachdem noch 1 Stunde lang auf dem Wasserbad erhitzt worden war, erfolgte die Hydrolyse. Bei der Aufarbeitung des Reduktionsproduktes wurde Benzaldehyd erhalten. Die Identifikation erfolgte als 2,4-Dinitrophenylhydrazon, Schmelzpunkt 236.5°C (Literatur: 237°C) Vgl. S. 17.

Versuch 29: Reduktion von Benzoylchlorid mit HMgBr

Zu einer Aufschlämmung von HMgBr ($\frac{1}{2}$ Mol) in 200 ml abs. Äther wurden unter Rühren 28 g Benzoylchlorid ($\frac{1}{5}$ Mol), mit 40 ml abs. Äther verdünnt, getropft.

Nach kurzer Zeit bildete sich unter starker Erwärmung eine zweite, schwere Flüssigkeit, das Additionsprodukt. Nach zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde hydrolysiert. Bei der Aufarbeitung (vgl. Versuch 20) wurden 16.5 g Benzylalkohol erhalten. Vgl. S. 17.

Versuch 30: Reduktion von Buttersäurechlorid mit HMgBr

Zu einer Aufschlammung von HMgBr ($\frac{1}{2}$ Mol) in 200 ml abs. Äther wurden 21 g Buttersäurechlorid ($\frac{1}{5}$ Mol), mit 40 ml abs. Äther verdünnt, getropft. Nach zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde hydrolysiert. Bei der Aufarbeitung (vgl. Versuch 21) wurden 7.5 g n-Butanol erhalten. Vgl. S. 18.

Versuch 31: Reduktion von Benzonitril mit HMgBr

Zu einer Aufschlammung von HMgBr ($\frac{1}{2}$ Mol) in 200 ml abs. Äther wurden unter starkem Rühren 20 g Benzonitril, mit 40 ml abs. Äther verdünnt, getropft. Dabei trat eine geringe Erwärmung auf. Nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbad wurde hydrolysiert; hierbei trat starke Erwärmung und Wasserstoffentwicklung auf. Nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure fielen weisse Kristalle aus, die als Benzylaminsulfat identifiziert wurden (2 g Benzylamin in Form des Sulfats, vgl. Versuch 19).

Nachdem in der ätherischen Phase kein Benzaldehyd oder sonstige Reduktionsprodukte festgestellt werden konnten, wurde die wässrige Phase weiter untersucht: Mit Ätzkali wurde stark alkalisch gemacht und anschliessend eine Wasserdampfdestillation durchgeführt. Die vereinten Wasserdampfdestillate wurden mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Äthers destillierten bei normalem Druck und bei 182-185°C 8.5 g einer basischen, farblosen Flüssigkeit, die durch Überführung in das Benzoylderivat vom Schmelzpunkt 105°C als Benzylamin identifiziert wurde. In den Wasserdampfdestillaten, aus denen das Benzylamin mittels Äther extrahiert worden war, wurden weitere 2.5 g Benzylamin festgestellt (durch Titration). Vgl. S. 18.

c) Reduktionsversuche mit HMgJ

Versuch 32: Reduktion von n-Butyraldehyd mit HMgJ

Zu einer Lösung von HMgJ ($\frac{1}{2}$ Mol) in 300 ml abs. Äther wurden 14 g n-Butyraldehyd ($\frac{1}{5}$ Mol) getropft. Nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbad wurde hydrolysiert. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes gingen bei 115-117°C 8 g einer farblosen Flüssigkeit über. Die Identifikation erfolgte durch Überführung in das 3,5-Dinitrobenzoat des n-Butanols, Schmelzpunkt 63°C. Vgl. S. 19.

Versuch 33: Reduktion von Benzaldehyd mit H_{Mg}J

Zu einer ätherischen Lösung von H_{Mg}J ($\frac{1}{4}$ Mol) in 150 ml abs. Äther wurden 21 g Benzaldehyd getropft ($\frac{1}{5}$ Mol), wobei die Reaktion unter starker Erwärmung eintrat. Bei der Aufarbeitung (vgl. Versuch 14) wurden 16 g einer farblosen Flüssigkeit erhalten, die als Benzylalkohol (3,5-Dinitrobenzoat, Schmelzpunkt 112°C) identifiziert wurden. Vgl. S. 19.

Versuch 34: Reduktion von Methyläthylketon mit H_{Mg}J

Zu einer Lösung von H_{Mg}J ($\frac{1}{3}$ Mol) in 300 ml abs. Äther wurden 12.4 g Methyläthylketon ($\frac{1}{5}$ Mol) getropft.

Nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbad wurde hydrolysiert. Bei der Aufarbeitung (vgl. Versuch 14) wurden 9 g sec. Butanol (Phenylurethan, Schmelzpunkt 64°C) erhalten und identifiziert. Vgl. S. 19.

Versuch 35: Reduktion von Benzoesäureäthylester mit H_{Mg}J

Zu einer Lösung von H_{Mg}J ($\frac{1}{2}$ Mol) in 250 ml Äther wurden 30 g Benzoesäureäthylester ($\frac{1}{5}$ Mol), mit 50 ml abs. Äther verdünnt, getropft. Nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbad wurde hydrolysiert. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes (vgl. Versuch 16) wurden 4.5 g Benzylalkohol (3,5-Dinitrobenzoat, Schmelzpunkt 112°C) erhalten und identifiziert. Vgl. S. 20.

Versuch 36: Reduktion von Buttersäureäthylester mit H_{Mg}J

Zu einer ätherischen Lösung von H_{Mg}J ($\frac{1}{2}$ Mol) in 250 ml abs. Äther wurden 23 g Buttersäureäthylester ($\frac{1}{5}$ Mol), mit 40 ml abs. Äther verdünnt, getropft. Nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbad erfolgte die Hydrolyse. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches (vgl. Versuch 16) wurden 6.5 g n-Butanol erhalten und identifiziert (3,5-Dinitrobenzoat, Schmelzpunkt 65°C). Vgl. S. 20.

Versuch 37: Reduktion von Benzoesäureanhydrid mit H_{Mg}J

Zu einer Lösung von H_{Mg}J ($\frac{1}{2}$ Mol) in 250 ml abs. Äther wurde unter Rühren eine Lösung von 22.6 g Benzoesäureanhydrid ($\frac{1}{10}$ Mol), in 50 ml abs. Äther gelöst, getropft. Nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbad wurde hydrolysiert. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches (vgl. Versuch 17) wurden 4.5 g Benzylalkohol erhalten und identifiziert (3,5-Dinitrobenzoat, Schmelzpunkt 112°C). Vgl. S. 21.

Versuch 38: Umsetzung von Natriumbenzoat mit H_{Mg}J

Zu einer Lösung von H_{Mg}J ($\frac{1}{10}$ Mol) in 200 ml abs. Äther wurden 8 g Natriumbenzoat ($\frac{1}{18}$ Mol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Stunden lang am Rück-

flusskühler erhitzt. Dabei trat keine Reaktion ein. Das Natriumbenzoat wurde nach der Hydrolyse quantitativ als Benzoesäure zurückgewonnen. Vgl. S. 21.

Versuch 39: Reduktion von Benzoylchlorid mit HMgJ

Zu einer Lösung von HMgJ ($\frac{1}{2}$ Mol) in 250 ml abs. Äther wurden unter Rühren 28 g Benzoylchlorid ($\frac{1}{5}$ Mol), mit 40 ml abs. Äther verdünnt, getropft. Nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbad wurde hydrolysiert. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches (vgl. Versuch 19) wurden 16.5 g Benzylalkohol erhalten. Die Identifikation erfolgte als 3,5-Dinitrobenzoat, Schmelzpunkt 112°C . Vgl. S. 22.

Versuch 40: Reduktion von Buttersäurechlorid mit HMgJ

Zu einer ätherischen Lösung von HMgJ ($\frac{1}{2}$ Mol) wurden unter Rühren 21 g Buttersäurechlorid, mit 40 ml abs. Äther verdünnt, getropft. Nach zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde hydrolysiert. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches (vgl. Versuch 20) wurden 8 g n-Butanol erhalten. Die Identifikation erfolgte als 3,5-Dinitrobenzoat vom Schmelzpunkt 65°C . Vgl. S. 22.

Versuch 41: Reduktion von Benzonitril mit HMgJ

Zu einer Lösung von HMgJ ($\frac{1}{2}$ Mol) in 250 ml abs. Äther wurden unter Rühren 20 g Benzonitril ($\frac{1}{5}$ Mol), mit 40 ml abs. Äther verdünnt, getropft. Nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbad wurde hydrolysiert. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches (vgl. Versuch 31) wurden 12.5 g Benzylamin erhalten. Benzaldehyd konnte nicht nachgewiesen werden. Vgl. S. 22.

III. Verhalten von Grignard-Verbindungen RMgX gegenüber Aluminiumwasserstoff (AlH_3)_x

1. Anlagerungsverbindungen der Zusammensetzung $\text{RMgX} \cdot \text{AlH}_3$

Versuch 42: Umsetzung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ mit AlH_3 im Molverhältnis $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl} : \text{AlH}_3 = 3 : 1$

a) 57.17 mmol AlH_3 in 49 ml Äther [dargestellt aus 32 ml ätherischer, 1.34 m LiAlH_4 -Lösung (42.88 mmol) und 17 ml 0.84 m AlCl_3 -Lösung (14.29 mmol)] wurden unter Luftabschluss mit 171.51 mmol (51 ml einer 3.36 m Lösung) Äthylmagnesiumchlorid versetzt. Der nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad ausgefallene, weiße Niederschlag wurde abzentrifugiert und auf dem Wasserbad im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Analyse:

	<u>Substanz- einwaage</u>	<u>Hydrolysenergebnis</u>
C_2H_5	339.8 mg	Entwicklung von 47.2 ml C_2H_6 (0° , 760 mm); 61.20 mg C_2H_5 .
Gesamt- basizität	187.3 mg	Verbrauch von 45.77 ml n/10 H_2SO_4 , davon:
Anteil Mg	187.3 mg	11.58 ml n/10 H_2SO_4 ; 28.17 mg Mg.
Anteil Al	187.3 mg	34.19 ml n/10 H_2SO_4 ; 30.78 mg Al.
Cl	266.4 mg	Verbrauch von 16.51 ml n/10 $AgNO_3$; 58.54 mg Cl.
H	440.3 mg	Entwicklung von 177.2 ml H_2 (0° , 760 mm); 7.97 mg H.

Die hieraus errechneten Prozentzahlen beweisen die Anlagerung eines Mols AlH_3 an ein Mol Grignard-Verbindung C_2H_5MgCl (vgl. S. 25/26).

Zur Analyse wurde die obige Verbindung (analoges gilt für die Versuche 43-51) hydrolysiert. Die Messung des Wasserstoffs erfolgte wie auf Seite 41 beschrieben. Bei der Messung von Äthan wurden die Zwischenfallen nicht mit flüssiger Luft, sondern nur mit Kühlbädern von $-65^\circ C$ gekühlt. Dadurch ergab sich die Gesamtmenge Wasserstoff+Äthan. Nach Abzug des Wasserstoffs ergab sich Äthan.

Zur Magnesium- und Aluminiumbestimmung wurde zunächst die Gesamtbasizität der Substanz durch Titration mit n/10 H_2SO_4 ermittelt (Indikator Methylorange). Halogen wurde nach Volhard titriert. Zur Ermittlung des Basizitätsanteils von Magnesium wurde dann Chlorid = Magnesium gesetzt. Durch einfache Dreisatzrechnung liess sich dann der Anteil des Magnesiums an der Gesamtbasizität errechnen. Der Rest der Gesamtbasizität stellte das Aluminium dar.

b) Zum Beweis, dass — im Gegensatz zum Diboran — bei der Umsetzung von Grignard-Verbindungen $RMgX$ mit AlH_3 kein Austausch von Wasserstoff gegen Alkylreste stattfindet, wurde ein Gemisch der obigen Zusammensetzung (Versuch 42a) 4 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Hierauf wurde nach Abdampfen des Äthers das Reaktionsgemisch im Ölbad und Ölpumpenvakuum langsam auf $230^\circ C$ erhitzt. Dabei färbte sich die Substanz allmählich grau unter Zersetzung. Bei einem Austausch von Wasserstoff gegen Alkylreste R hätte unter diesen Bedingungen Aluminiumtriäthyl (Sp. $194^\circ C/760$ mm) abdestillieren müssen. Flüchtige Aluminiumverbindungen waren aber nicht nachzuweisen.

Versuch 43: Umsetzung von C_2H_5MgBr mit AlH_3 im Molverhältnis
 $C_2H_5MgBr : AlH_3 = 3 : 1$

57.17 mmol AlH_3 in 49 ml Äther (vgl. Versuch 43a) wurden unter Luftabschluss mit 171.51 mmol (54.3 ml einer 3.16 m Lösung) Äthyl-magnesium-bromid versetzt. Der dabei unter stürmischer Reaktion ausfallende, weisse Niederschlag wurde abzentrifugiert und im Ölpumpenvakuum auf dem Wasserbad getrocknet.

Analyse:

	<u>Substanz-</u> <u>einwaage</u>	<u>Hydrolysenergebnis</u>
C_2H_5	497.4 mg	Entwicklung von 55.2 ml C_2H_6 (0° , 760 mm); 71.57 mg C_2H_5 .
Gesamt- basizität	238.8 mg	Verbrauch von 47.02 ml n/10 H_2SO_4 ; davon:
Anteil Mg	238.8 mg	11.91 ml n/10 H_2SO_4 ; 28.96 mg Mg.
Anteil Al	238.8 mg	35.11 ml n/10 H_2SO_4 ; 31.57 mg Al.
H	540.2 mg	Entwicklung von 180.7 ml H_2 (0° , 760 mm); 8.13 mg H.
Br	269.1 mg	Verbrauch von 13.42 ml n/10 $AgNO_3$; 107.3 mg Br.

Die hieraus berechneten Prozentzahlen (vgl. S. 26) beweisen die Anlagerung eines Mols AlH_3 an ein Mol C_2H_5MgBr .

Versuch 44: Umsetzung von C_2H_5MgJ mit AlH_3 im Molverhältnis
 $C_2H_5MgJ : AlH_3 = 3 : 1$

Zu 57.17 mmol AlH_3 in 49 ml Äther (vgl. Versuch 42a) wurden unter Luftabschluss 171.51 mmol (42.45 ml einer 4.04 m Lösung) Äthyl-magnesium-jodid getropft. Der hierbei unter sehr heftiger Reaktion ausfallende, weisse Niederschlag wurde abzentrifugiert und im Ölpumpenvakuum auf dem Wasserbad getrocknet.

Analyse:

	<u>Substanz-</u> <u>einwaage</u>	<u>Hydrolysenergebnis</u>
C_2H_5	506.9 mg	Entwicklung von 45.6 ml C_2H_6 (0° , 760 mm); 59.1 mg C_2H_5 .
Gesamt- basizität	174.7 mg	Verbrauch von 27.13 ml n/10 H_2SO_4 ; davon :
Anteil Mg	174.7 mg	6.91 ml n/10 H_2SO_4 ; 16.80 mg Mg.
Anteil Al	174.7 mg	20.22 ml n/10 H_2SO_4 ; 18.18 mg Al.
H	487.3 mg	Entwicklung von 125.7 ml H_2 (0° , 760 mm); 5.65 mg H.
J	397.6 mg	Verbrauch von 15.72 ml n/10 $AgNO_3$; 199.3 mg J.

Die hieraus berechneten Prozentzahlen (vgl. S. 27) beweisen die Anlagerung von 1 Mol AlH_3 an 1 Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$.

Versuch 45: Umsetzung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ mit AlH_3 im Molverhältnis 1 : 1

Zu 57.17 mmol AlH_3 in 49 ml Äther (vgl. Versuch 42a) wurden unter Luftabschluss 57.17 mmol (17 ml einer 3.36 m Lösung) Äthyl-magnesium-chlorid getropft. Die Lösung wurde eingedampft und im Ölpumpenvakuum auf dem Wasserbad getrocknet.

Analyse:

	<u>Substanz-</u> <u>einwaage</u>	<u>Hydrolysenergebnis</u>
C_2H_5	435.7 mg	Entwicklung von 59.80 ml C_2H_6 (0° , 760 mm); 77.55 mg C_2H_5 .
Gesamt- basizität	156.9 mg	Verbrauch von 37.14 ml n/10 H_2SO_4 ; davon:
Anteil Mg	156.9 mg	9.29 ml n/10 H_2SO_4 ; 22.60 mg Mg.
Anteil Al	156.9 mg	27.85 ml n/10 H_2SO_4 ; 25.05 mg Al.
H	415.4 mg	Entwicklung von 152.2 ml H_2 (0° , 760 mm); 6.84 mg H.
Cl	278.1 mg	Verbrauch von 16.47 ml n/10 AgNO_3 ; 58.40 mg Cl.

Die hieraus errechneten Prozentzahlen (vgl. S. 27) führen zu dem gleichen Ergebnis wie bei der Umsetzung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ mit AlH_3 im Molverhältnis $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl} : \text{AlH}_3 = 3 : 1$. Zum Unterschied von der letztgenannten Umsetzung (Versuch 42a) bleibt das Additionsprodukt hier in Lösung, weil der die Löslichkeit erniedrigende Überschuss an Grignard-Verbindung (Überschreitung des Löslichkeitsprodukts von $\text{RMgCl} \cdot \text{AlH}_3$) fehlt.

Versuch 46: Umsetzung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ mit AlH_3 im Molverhältnis 1 : 1

Zu 57.17 mmol AlH_3 in 49 ml Äther (vgl. Versuch 42a) wurden unter Luftabschluss 57.17 mmol (18.1 ml einer 3.16 m Lösung) Äthyl-magnesium-bromid getropft. Die Lösung blieb homogen. Das Reaktionsgemisch wurde im Ölpumpenvakuum auf dem Wasserbad eingedampft.

Analyse:

	<u>Substanz- einwaage</u>	<u>Hydrolysenergebnis</u>
C_2H_5	512.4 mg	Entwicklung von 53.8 ml C_2H_6 (0° , 760 mm); 69.75 mg C_2H_5 .
Gesamt- basizität	192.6 mg	Verbrauch von 35.37 ml n/10 H_2SO_4 ; davon:
Anteil Mg	192.6 mg	9.39 ml n/10 H_2SO_4 ; 75.07 mg Mg.
Anteil Al	192.6 mg	25.98 ml n/10 H_2SO_4 ; 23.36 mg Al.
H	527.8 mg	Entwicklung von 173.5 ml H_2 (0° , 760 mm); 7.80 mg H.
Br	236.2 mg	Verbrauch von 11.52 ml n/10 $AgNO_3$; 92.06 mg Br.

Die hieraus errechneten Prozentzahlen (vgl. S. 28) führen zu demselben Ergebnis wie die Umsetzung von C_2H_5MgBr mit AlH_3 im Molverhältnis C_2H_5MgBr zu $AlH_3 = 3 : 1$ (vgl. Versuch 43), also zur Anlagerung von 1 Mol AlH_3 an 1 Mol C_2H_5MgBr .

Versuch 47: Umsetzung von C_2H_5MgJ mit AlH_3 im Molverhältnis 1 : 1

Zu 57.17 mmol AlH_3 in 49 ml Äther (vgl. Versuch 42a) wurden unter Luftabschluss 57.17 mmol (14.15 ml einer 4.04 m Lösung) Äthyl-magnesium-jodid getropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf dem Wasserbad im Ölpumpenvakuum eingedampft.

Analyse:

	<u>Substanz- einwaage</u>	<u>Hydrolysenergebnis</u>
C_2H_5	534.2 mg	Entwicklung von 43.6 ml C_2H_6 (0° , 760 mm); 56.53 mg C_2H_5 .
Gesamt- basizität	189.7 mg	Verbrauch von 28.92 ml n/10 H_2SO_4 , davon:
Anteil Mg	189.7 mg	7.50 ml n/10 H_2SO_4 ; 18.25 mg Mg.
Anteil Al	189.7 mg	21.42 ml n/10 H_2SO_4 ; 19.26 mg Al.
H	558.1 mg	Entwicklung von 126.0 ml H_2 (0° , 760 mm); 5.67 mg H.
J	323.4 mg	Verbrauch von 12.79 ml n/10 $AgNO_3$; 162.3 mg J.

Die hieraus errechneten Prozentzahlen (vgl. S. 28) führen zu demselben Ergebnis wie die Umsetzung von C_2H_5MgJ mit AlH_3 im Molverhältnis $C_2H_5MgJ : AlH_3 = 3 : 1$ (Versuch 44), also zur Anlagerung von 1 Mol AlH_3 an 1 Mol C_2H_5MgJ .

2. Anlagerungsverbindungen der Zusammensetzung $\text{RMgX} \cdot 2 \text{AlH}_3$

Versuch 48: Umsetzung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ mit AlH_3 im Molverhältnis $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl} : \text{AlH}_3 = 1 : 3$

58.0 mmol AlH_3 in 49 ml Äther [dargestellt aus 30 ml 1.45 m LiAlH_4 -Lösung (643.5 mmol) und 18.83 ml 0.77 m AlCl_3 -Lösung (14.5 mmol)] wurden unter Luftabschluss tropfenweise mit 6.83 ml 2.83 m $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ -Lösung (19.33 mmol) versetzt. Der mit abs. Petroläther ausgefällte, weisse Niederschlag wurde im Öl-pumpenvakuum auf dem Wasserbad getrocknet.

Analyse:

	<u>Substanz-</u> <u>einwaage</u>	<u>Hydrolysenergebnis</u>
C_2H_5	567.3 mg	Entwicklung von 67.3 ml C_2H_6 (0° , 760 mm); 87.26 mg C_2H_5 .
Gesamt- basizität	147.8 mg	Verbrauch von 55.48 ml n/10 H_2SO_4 , davon:
Anteil Mg	147.8 mg	8.07 ml n/10 H_2SO_4 ; 19.63 mg Mg.
Anteil Al	147.8 mg	47.41 ml n/10 H_2SO_4 ; 42.63 mg Al.
H	401.9 mg	Entwicklung von 278.9 ml H_2 (0° , 760 mm); 12.54 mg H.
Cl	246.2 mg	Verbrauch von 13.44 ml n/10 AgNO_3 ; 47.65 mg Cl.

Die hieraus berechneten Prozentzahlen (vgl. S. 29) beweisen die Anlagerung von 2 Molen AlH_3 an 1 Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$.

Versuch 49: Umsetzung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ mit AlH_3 im Molverhältnis $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr} : \text{AlH}_3 = 1 : 1$

58 mmol AlH_3 in 49 ml Äther (vgl. Versuch 48) wurden unter Luftabschluss tropfenweise mit 7.35 ml 2.63 m $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ -Lösung (19.33 mmol) versetzt. Während des Zutropfens begann der Äther heftig zu siedern. Der mit abs. Petroläther ausgefällte Niederschlag wurde im Ölpumpenvakuum auf dem Wasserbad getrocknet.

Analyse:

	<u>Substanz- einwaage</u>	<u>Hydrolysenergebnis</u>
C_2H_5	543.8 mg	Entwicklung von 54.41 ml C_2H_6 (0° , 760 mm); 70.54 mg C_2H_5 .
Gesamt- basizität	171.6 mg	Verbrauch von 52.93 ml n/10 H_2SO_4 , davon:
Anteil Mg	171.6 mg	7.51 ml n/10 H_2SO_4 ; 18.26 mg Mg.
Anteil Al	171.6 mg	45.42 ml n/10 H_2SO_4 ; 40.85 mg Al.
H	413.6 mg	Entwicklung von 243.0 ml H_2 (0° , 760 mm); 10.93 mg H.
Br	195.3 mg	8.55 ml n/10 $AgNO_3$; 68.33 mg Br.

Die hieraus errechneten Prozentzahlen (vgl. S. 30) beweisen Anlagerung von 2 Molen AlH_3 an 1 Mol C_2H_5MgBr .

Versuch 50: Umsetzung von C_2H_5MgJ mit AlH_3 im Molverhältnis



58.0 mmol AlH_3 in 49 ml Äther (vgl. Versuch 48) wurden unter Luftabschluss tropfenweise mit 7.58 ml 2.55 m C_2H_5MgJ -Lösung (19.33 mmol) versetzt. Der mit abs. Petroläther ausgefällte Niederschlag wurde im Ölpumpenvakuum auf dem Wasserbad getrocknet.

Analyse:

	<u>Substanz- einwaage</u>	<u>Hydrolysenergebnis</u>
C_2H_5	532.3 mg	Entwicklung von 42.62 ml C_2H_6 (0° , 760 mm); 55.26 mg C_2H_5 .
Gesamt- basizität	184.3 mg	Verbrauch von 47.0 ml n/10 H_2SO_4 , davon:
Anteil Mg	184.3 mg	6.61 ml n/10 H_2SO_4 ; 16.08 mg Mg.
Anteil Al	184.3 mg	40.39 ml n/10 H_2SO_4 ; 36.32 mg Al.
H	492.3 mg	Entwicklung von 234.2 ml H_2 (0° , 760 mm); 10.53 mg H.
J	262.5 mg	Verbrauch von 9.42 ml n/10 $AgNO_3$; 119.5 mg J.

Die hieraus berechneten Prozentzahlen (vgl. S. 30) beweisen die Anlagerung von 2 Mol AlH_3 an 1 Mol C_2H_5MgJ .

IV. Verhalten von Grignard-Verbindungen RMgX gegenüber Lithiumboranat LiBH_4

1) Analytische Bestimmung

Die Reaktionsprodukte der Umsetzung von Grignard-Verbindungen RMgX mit Lithiumboranat wurden zur Analyse hydrolysiert.

Magnesium und Bor wurden in derselben Probe bestimmt, wobei als Indikator Bromthymolblau diente. Zunächst wurde das Magnesium, wie allgemein bei Grignard-Verbindungen (S. 41), titriert und dann die neutrale Lösung mit Mannit versetzt. Anschliessend wurde die Borsäure mit n/10 NaOH titriert.

Die Bestimmung des Wasserstoffs erfolgte analog wie auf S. 41. In einer zweiten Probe wurde dann – bei nur geringer Kühlung (-65°C) der Zwischenfallen – Wasserstoff und Äthan gemeinsam bestimmt. Nach Abzug des Wasserstoffs errechnet sich dann die gesuchte Menge Äthan.

Halogen wurde nach Volhard in schwefelsaurer Lösung bestimmt.

2) Die Verbindung $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBH}_4$

Versuch 51: Umsetzung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ mit LiBH_4

100 ml 0.59 m LiBH_4 -Lösung wurden langsam zu 23 ml 2.57 m $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ -Lösung unter Luftabschluss getropft (Molverhältnis 1 : 1). Der nach fünftägigem Stehen abfiltrierte, chlorhaltige, weisse Niederschlag wurde analysiert. In der Lösung befand sich kein Chlorid mehr.

α) Niederschlag

Substanzeinwaage

624.2 mg
200.5 mg
200.5 mg
350.1 mg
85.0 mg

Hydrolysenergebnis

R: Entwicklung von 17.74 ml C_2H_6 (0° , 760 mm)
Mg: Verbrauch von 5.26 ml n/10 HCl
B: Verbrauch von 2.51 ml n/10 NaOH
H: Entwicklung von 38.20 ml H_2 (0° , 760 mm)
Cl: Verbrauch von 9.55 ml n/10 AgNO_3
Li = Cl.

β) Eingedampfte Lösung

Substanzeinwaage

226.4 mg

123.1 mg

123.1 mg

86.0 mg

Hydrolysenergebnis

R: Entwicklung von 69.0 ml C_2H_6 (0° , 760 mm)

Mg: Verbrauch von 34.14 ml n/10 HCl

B: Verbrauch von 16.84 ml n/10 NaOH

H: Entwicklung von 103.1 ml H_2 (0° , 760 mm)

Ergebnis: Bei der Umsetzung von C_2H_5MgCl mit $LiBH_4$ im Molverhältnis 1 : 1 entsteht $C_2H_5MgBH_4$ und $LiCl$ (vgl. S. 31/32).

Versuch 52: Umsetzung von C_2H_5MgBr mit $LiBH_4$

16.6 ml einer 3.56 m C_2H_5MgBr -Lösung (59 mmol) wurden unter Luftabschluss langsam zu 100 ml 0.59 m $LiBH_4$ -Lösung getropft (Molverhältnis C_2H_5MgBr zu $LiBH_4$ = 1 : 1).

Der weisse Niederschlag, der unter schwacher Erwärmung auszufallen begann, wurde abzentrifugiert und im Ölpumpenvakuum auf dem Wasserbad getrocknet. Die Lösung wurde eingedampft und im Ölpumpenvakuum bei $190^\circ C$ (Ölbadtemperatur) getrocknet.

Analyse:

α) Niederschlag

Substanzeinwaage

327.4 mg

249.3 mg

249.3 mg

292.9 mg

184.5 mg

Hydrolysenergebnis

R: Entwicklung von 37.65 ml C_2H_6 (0° , 760 mm)

Mg: Verbrauch von 25.95 ml n/10 HCl

B: Verbrauch von 12.74 ml n/10 NaOH

H: Entwicklung von 119.9 ml H_2 (0° , 760 mm)

Br: Verbrauch von 8.31 ml n/10 $AgNO_3$

Li = Br.

β) Eingedampfte Lösung

Substanzeinwaage

276.2 mg

333.9 mg

333.9 mg

468.7 mg

216.5 mg

Hydrolysenergebnis

R: Entwicklung von 38.14 ml C_2H_6 (0° , 760 mm)

Mg: Verbrauch von 39.20 ml n/10 HCl

B: Verbrauch von 19.89 ml n/10 NaOH

H: Entwicklung von 250 ml H_2 (0° , 760 mm)

Br: Verbrauch von 13.60 ml n/10 $AgNO_3$

Li = Br.

Auf Grund der Analysenwerte kann man sowohl im Niederschlag wie in der Lösung die Bildung einer Komplexverbindung zwischen LiBr und $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBH}_4$ annehmen (vgl. S. 32).

Versuch 53: Umsetzung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$ mit LiBH_4

20 ml einer 3,8 m $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$ -Lösung (76 mmol) wurden unter Luftabschluss langsam zu 128 ml einer 0,59 m LiBH_4 -Lösung (76 mmol) getropft (Molverhältnis $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ} : \text{LiBH}_4 = 1 : 1$).

Der weisse Niederschlag, der sofort – unter schwacher Erwärmung – auszufallen begann, wurde abzentrifugiert und im Vakuum getrocknet. Die abdekantierete Lösung wurde eingedampft und im Ölpumpenvakuum auf dem Wasserbad getrocknet.

Analyse:

α) Niederschlag

Substanzeinwaage

364,5 mg

298,4 mg

241,1 mg

274,4 mg

117,2 mg

Hydrolysenergebnis

R: Entwicklung von 50,15 ml C_2H_6 (0° , 760 mm)

Mg: Verbrauch von 37,20 ml n/10 HCl

B: Verbrauch von 12,55 ml n/10 NaOH

H: Entwicklung von 131,1 ml H_2 (0° , 760 mm)

J: Verbrauch von 2,71 ml n/10 AgNO_3

Li = J

β) Eingedampfte Lösung

Substanzeinwaage

201,6 mg

365,2 mg

365,2 mg

411,7 mg

179,4 mg

Hydrolysenergebnis

R: Entwicklung von 172,0 ml C_2H_6 (0° , 760 mm)

Mg: Verbrauch von 12,94 ml n/10 HCl

B: Verbrauch von 16,24 ml n/10 NaOH

H: Entwicklung von 148,9 ml H_2 (0° , 760 mm)

J: Verbrauch von 9,14 ml n/10 AgNO_3

Li = J.

Infolge der Ätherlöslichkeit von LiJ findet keine eindeutige Trennung der Reaktionsprodukte in Lösung und Niederschlag statt. Es liegen daher sowohl in Lösung als auch im Niederschlag Gemische von Äthyl-magnesium-boranat und Lithiumjodid vor (vgl. S. 33).

V. Verhalten von Grignard-Verbindungen RMgX gegenüber
Lithiumalanat LiAlH_4

1) Analytische Bestimmung

Die Reaktionsprodukte der Umsetzung von RMgCl mit LiAlH_4 wurden zur Analyse hydrolysiert.

Äthan und Wasserstoff wurden durch Messung des bei der Hydrolyse entwickelten Gasvolumens ermittelt (vgl. S. 57 und 41).

Aluminium- und Magnesiumbestimmung; indirekte Lithiumbestimmung.

Zur quantitativen Bestimmung der Metalle Lithium, Aluminium und Magnesium wurde die Substanz mit Salzsäure in Lösung gebracht. Aluminium wurde in der Hitze bei Gegenwart von viel Ammonchlorid mit Ammoniak gefällt. Es wurde soviel Ammoniak zugegeben, dass die Lösung deutlich, aber nicht stechend nach Ammoniak roch. Die Bestimmung des Aluminiums erfolgte nach Abfiltrieren und Wiederauflösen in essigsaurer, mit Natriumacetat gepufferter Lösung als Oxychinolat. Nach Trocknung bei $130-140^\circ\text{C}$ wurde das Aluminium als $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ zur Wägung gebracht.

Magnesium wurde im Filtrat der Aluminiumbestimmung in ammoniakalischer Lösung als Oxychinolat gefällt und als $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ zur Wägung gebracht.

Zur indirekten Lithiumbestimmung wurde das Filtrat der Aluminium/Magnesiumbestimmung auf dem Wasserbad eingedampft. Nach Überschichten mit etwas Oxalsäure (wegen der Flüchtigkeit der Metalloxychinolate) wurden dann überschüssiges Oxychinolin und Ammonsalze abgeraucht, bis noch ein rein weisser, hygroskopischer Rückstand blieb. Dieser wurde zweimal mit Salzsäure versetzt und bis zur Trockne abgeraucht. In dem rein weissen, festen Rückstand wurde Chlorid (das nur von Lithiumchlorid herrühren konnte) nach Volhard titriert.

Die eingedampfte Reaktionslösung war chloridfrei, so dass sich hier eine Lithiumbestimmung erübrigte.

2) Die Verbindung $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgAlH}_4$

Versuch 54: Umsetzung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ mit LiAlH_4

In einem mit Stickstoff gefüllten 250 ml-Dreihalskolben (mit Rührer und Rückflusskühler) befanden sich 85.84 ml einer 2.33 m $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ -Lösung (0.2 Mol). Unter Luftabschluss und Rühren wurden 97.25 ml einer 2.057 m LiAlH_4 -Lösung (0.2 Mol) zutropft. Während des Zutropfens trat eine heftige Reaktion ein unter gleichzeitigem Ausfallen eines weissen Niederschlags. Die Lösung wurde nach etwa dreitägigem Stehen unter Luftabschluss filtriert. Nach Abdestillieren

der Hauptmenge Äther wurde die Lösung im Ölpumpenvakuum eingedampft und bei etwa 150°C (Ölbad) getrocknet. Der abfiltrierte Niederschlag wurde im Ölpumpenvakuum auf dem Wasserbad getrocknet.

Analyse:

α) Niederschlag

	<u>Substanz- einwaage</u>	<u>Hydrolysenergebnis</u>
C ₂ H ₅	471.5 mg	Entwicklung von 32.68 ml C ₂ H ₆ (0°, 760 mm); 42.37 mg C ₂ H ₅ .
Mg	163.8 mg	Ausfällung von 164.2 mg Mg(Oxin) ₂ ; 12.77 mg Mg.
Al	163.8 mg	Ausfällung von 239.0 mg Al(Oxin) ₃ ; 14.03 mg Al.
H	485.4 mg	Entwicklung von 137.3 ml H ₂ (0°, 760 mm); 6.17 mg H.
Cl	178.6 mg	Verbrauch von 25.09 ml n/10 AgNO ₃ ; 88.96 mg Cl.
Li	163.8 mg	(indirekt als Cl) Verbrauch von 21.43 ml n/10 AgNO ₃ ; 14.87 mg Li.

β) Eingedampfte Lösung

	<u>Substanz- einwaage</u>	<u>Hydrolysenergebnis</u>
C ₂ H ₅	346.2 mg	Entwicklung von 48.8 ml C ₂ H ₆ (0°, 760 mm); 63.27 mg C ₂ H ₅ .
Mg	131.4 mg	Ausfällung von 245.2 mg Mg(Oxin) ₂ ; 19.08 mg Mg.
Al	131.4 mg	Ausfällung von 361.9 mg Al(Oxin) ₃ ; 21.25 mg Al.
H	364.1 mg	Entwicklung von 197.1 ml H ₂ (0°, 760 mm); 8.86 mg H.

Wie aus der Analyse hervorgeht (vgl. S. 34), hat sich bei der Reaktion Äthylmagnesium-alanat gebildet.

D. Zusammenfassung

Im ersten Teil der Arbeit wurde das Verhalten von Grignard-Verbindungen RMgX gegenüber Borwasserstoff behandelt. Diese Umsetzung führt auf dem Wege über intermediäre Addukte unter Austausch von R gegen H zu den Grundkörpern HMgX der Grignard-Verbindungen in Form von Diätheraten. In Einzelreaktionen wurde das physikalische und chemische Verhalten der Grignard-Grundkörper HMgX näher untersucht. Auf Grund der Versuche können die Grignard-Grundkörper als sehr wirksame Reduktionsmittel bezeichnet werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde das Verhalten von Grignard-Verbindungen RMgX gegenüber Aluminiumwasserstoff untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass die Umsetzung von Aluminiumwasserstoff mit Grignard-Verbindungen RMgX bei der Anlagerung von AlH_3 an die Grignard-Verbindung stehenbleibt. Je nach den angewandten Molverhältnissen kann man 1 oder 2 Mol AlH_3 an 1 Mol RMgX anlagern. Ein Austausch von Alkylresten gegen Wasserstoff, wie bei der Reaktion von RMgX mit Borwasserstoff, findet nicht statt.

Im dritten und vierten Teil der Arbeit wurde die Reaktion von Lithiumboranat bzw. Lithiumalanat mit Grignard-Verbindungen RMgX behandelt. Diese Reaktionen führen unter Austausch von X gegen BH_4 bzw. AlH_4 zu Alkyl-magnesium-borانات bzw. Alkyl-magnesium-alanaten.

Literaturverzeichnis

- 1) V. GRIGNARD, Compt. rend. Acad. Sciences 130 (1900), 1322.
- 2) P. JOLIBOIS, Compt. rend. Acad. Sciences 155 (1912), 353.
- 3) E. WIBERG und R. BAUER, Chem. Ber. 85 (1952), 593.
- 4) D. B. CLAPP und R. B. WOODWARD, Journ. Amer. chem. Soc. 60 (1938), 1019.
- 5) M. J. RICE und P. J. ANDRELLOS, Technical Report to the Office of Naval Research, Contract ONR-494 (04), 1956.
- 6) Vgl. E. WIBERG und R. BAUER, Z. Naturforschg. 5b (1950), 396;
Dissertation R. BAUER, München 1951.
- 7) S. M. McELVAIN, Journ. Amer. chem. Soc. 51 (1929), 3129.
- 8) E. WIBERG, Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie,
3. Auflage (1957), 8. Band, S. 716 und 727.
- 9) P. EHRLICH, B. ALT und L. GENTSCH, Z. anorg. u. allg. Chem. 283 (1956),
58.
- 10) P. EHRLICH und H. GÖRTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 288 (1956), 148.
- 11) P. EHRLICH und H. KULKE, Z. anorg. u. allg. Chem. 288 (1956), 156.
- 12) R. J. MEYER und A. BERTHEIM, Ber. 37 (1904), 2054.
- 13) Diplomarbeit H. GOELTZER, München 1953.
- 14) Diplomarbeit O. KLEJNOT, München 1953.
- 15) Diplomarbeit G. SCHRAUZER, München 1956.
- 16) A. E. FINHOLT, A. C. BOND Jr. und H. I. SCHLESINGER,
Journ. Amer. chem. Soc. 69 (1947), 1199.
- 17) R. L. SHRINER, R. C. FUSON und D. Y. CURTIN, The Systematic Identification
of Organic Compounds, Fourth Edition (1956), New York, J. Wiley u. Sons
Inc.
- 18) O. FISCHER, Liebigs Annalen 206 (1881), 137.

Lebenslauf

Ich wurde am 7. Februar 1930 in München als Sohn des Landgerichtsdirektors Dr. Wilhelm Strebel und seiner Ehefrau Wilhelmine, geb. Wörn, geboren.

Nach dem Besuch der Volksschule an der Alfonsstrasse bis zur 4. Klasse trat ich im Schuljahr 1940/41 in die Rupprecht-Oberrealschule in München ein. Nach kriegsbedingter Unterbrechung besuchte ich die Oberrealschule München-Pasing. Dort absolvierte ich im Juli 1949.

Im Wintersemester 1949/50 begann ich an der Universität München mit dem Studium der Chemie. Im Sommersemester 1953 legte ich das Diplom-Vorexamen für Chemiker, im Wintersemester 1955/56 das Diplom-Hauptexamen für Chemiker ab.

